

キサンテン系色素分散薄膜における線形および非線形屈折率特性

著者	似内 映之
学位名	博士（工学）
学位の種別	課程博士
報告番号	甲第91号
研究科・専攻	工学研究科・生産情報システム工学専攻
学位授与年月日	1998-03-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/2073

キサントン系色素分散薄膜における
線形および非線形屈折率特性

室蘭工業大学大学院工学研究科
生産情報システム工学専攻

似内 映之

①

平成9年度
博士学位論文

キサンテン系色素分散薄膜における
線形および非線形屈折率特性

室蘭工業大学大学院 工学研究科
生産情報システム工学専攻

似内 映之

目次

第1章 はじめに	1
第2章 屈折率および吸収係数の波長分散特性	4
§ 2.1 屈折率および膜厚の測定法	5
2.1.1 薄膜光導波路の導波条件	5
2.1.2 プリズム結合法	8
§ 2.2 エオシン Y 分散高分子薄膜の作成	13
2.2.1 基板の屈折率測定	13
2.2.2 エオシン Y 分散ポリメタクリル酸メチル薄膜の作成	14
2.2.3 エオシン Y 分散アクリルポリオール薄膜の作成	15
§ 2.3 屈折率の波長分散特性	24
§ 2.4 吸収係数の波長分散特性	33
§ 2.5 複素屈折率とクラマース-クローニッヒの関係式	36
第3章 光照射による屈折率変化	41
§ 3.1 色素分散薄膜の飽和吸収	41
§ 3.2 飽和吸収と熱的な効果による屈折率変化	46
3.2.1 飽和吸収による屈折率変化	46
3.2.2 熱的な効果による屈折率変化	46
§ 3.3 光照射による屈折率変化の測定法	50
§ 3.4 色素分散ポリビニルアルコール薄膜の作成	57
§ 3.5 飽和吸収と熱的な効果による屈折率変化の時定数	64
§ 3.6 光照射による屈折率変化の測定	72
第4章 飽和吸収特性における湿度の影響	76
§ 4.1 飽和吸収による透過率変化の測定法	76
§ 4.2 規格化透過率と燐光寿命における湿度の影響	83
第5章 おわりに	90

参考文献
研究業績
謝辞

第1章 はじめに

物質の光学的性質を表わす屈折率や吸収係数は、弱い光に対しては一定の値になるので物質固有の定数としてみなされる。しかし、光が強くなると屈折率や吸収係数は一定ではなくなり光の強さに応じて変化する。屈折率や吸収係数は物質の光に対する応答を表わす分極の特性として現れるので、入射光が弱い場合は物質の分極は光の電場に比例し線形であるが、一般に強い入射光強度に対しては非線形になることを反映したものである。このように入射する光の強さに応じて光学的性質が変化することを非線形光学現象といい、光高調波発生、光混合、飽和吸収などの多種多様な現象がある。

非線形光学現象の一つである飽和吸収現象は入射光の強度の増加とともに吸収係数が変化し飽和する現象であり、近年、有機色素の飽和吸収特性を利用した縮退4光波混合による位相共役波の発生や近縮退2光波混合による2光波結合などの研究が行われている^{1,2)}。このような色素を分散させた薄膜は比較的低い励起光強度で非線形光学効果を発生させることができることに加え、比較的大面積の試料を容易に作成することができるなど応用上有利な特性をもつことから、画像演算、干渉計測などの実時間光情報処理への応用が検討されている^{3,4)}。

色素分散薄膜において飽和吸収効果によって吸収係数が変化するとき、光照射によって一般には同時に屈折率も光強度によって変化する。この屈折率の変化は色素分散薄膜の異常分散領域を境に符号が反転するため、光波混合過程で生じる屈折率格子の振幅、位相を通して位相共役波、2光波結合特性に大きく影響する。このような飽和吸収に伴う屈折率の変化は複素非線形感受率の実数部に対応し、これらを測定することは材料の非線形光学特性の評価やそれらを利用した非線形光学素子特性の評価、特に位相共役干渉法⁵⁾における位相共役波の位相特性を考える上で重要である。

飽和吸収による屈折率変化に関しては色素分散薄膜の屈折率の異常分散特性からその波長依存性についての指針が得られると考えられるが、そのためには屈折率分散と呼ばれる屈折率の波長依存性を明らかにする必要がある。光学薄膜の屈折率を測定する方法のひとつとしてプリズム結合^{6,7)}法によるm-ライン法が提案されている。これは薄膜光導波路内の導波モードの伝搬特性を利用した方法で、高屈折率のプリズムを用いた簡単な測定装置で比較的高精度な測定を行うことが可能である。この方法は他の方法に比べ、比較的容易に屈折率と膜厚を同時に分離して測定することができるため、色素分散薄膜などのような吸収をもつ薄膜に適用することができれば、屈折率と吸収係数の波長分散特性を同時に測定できるものと考えられる。

飽和吸収による吸収係数の変化は非線形透過率の測定などにより比較的容易に求めることができるが⁸⁾、屈折率変化については、特に色素分散薄膜などのような吸収性の薄膜においては、飽和吸収に伴う屈折率変化とともに光照射による熱的な効果による屈折率変化が生じる⁹⁾。そのためそれらを分離する必要がある。飽和吸収による屈折率変化については異常分散領域を明らかにすることによってある程度の指針を得ることができると考えられるが、これらの屈折率変化は光照射によって同時に起こるため、直接それぞれを分離して個々に測定することは困難である。しかしもしそれらの変化の時間応答に違いがあれば、それぞれの時定数を調べることにより個々の効果を分離して測定できる可能性があると考えられる。

光照射による屈折率変化の符号および大きさを測定する簡便な方法として、近年z スキャン法¹⁰⁾が注目されている。レーザービームの励起光照射による屈折率変化は光誘起レンズ効果として参照光ビームのビーム半径に変化を与える。このビーム径の変化をビーム中心に設置したピンホールを介してピンホールを通過するパワーの変化に変換し、試料を移動しながら測定を繰り返すことにより、その過渡応答から屈折率変化の時定数を、ビームウエスト前後での変化の方向と定常値から屈折率変化の符号と大きさを測定することができる。

これまで提案されている有機色素分散薄膜を用いた光情報処理への応用においては、色素のホストマトリクスとして用いられる種々の材料のうち、ポリメタクリル酸メチルを用いた薄膜に比べて膜厚の厚いものが簡単に作成できるなど、その操

作性の簡便さからポリビニルアルコールが高分子マトリクスとしてよく用いられる。その反面、ポリビニルアルコールは水溶性を示すことから、湿度などの影響を大きく受け、飽和吸収特性などが十分乾燥した薄膜とは異なる可能性がある。したがって、材料および素子特性の安定性およびそれらの評価における再現性などの観点から、非線形光学特性の耐環境性を把握する必要がある。

本論文は、キサンテン系色素分散薄膜の線形および非線形屈折率特性を明らかにすることを目的とし、屈折率の波長分散特性を測定して異常分散領域を明らかにするとともに、光照射によって起こる屈折率変化を、時定数の測定を通して、飽和吸収による効果と熱的な効果への分離の可能性を検討する。

本論文は5章から構成されている。第2章ではキサンテン系色素のエオシンYを分散したポリメタクリル酸メチル薄膜およびアクリルポリオール薄膜の屈折率の波長分散特性と膜厚をプリズム結合法による *m*-ライン法によって測定し、色素を分散しない薄膜の波長分散特性と比較することで、色素を分散させることによる屈折率の変化および異常分散領域を明らかにした。また、得られた膜厚と分光透過率の測定結果から吸収係数の波長分散特性を測定した。そしてこの方法で測定可能な薄膜の条件について検討し、屈折率と消衰係数を関係付けるクラマースクローニツヒの関係式に実験結果を適用した。

第3章では色素分散薄膜の非線形屈折率に関してポンプ-プローブ *z* スキャン法を用いてキサンテン系色素分散ポリビニルアルコール薄膜の規格化透過率の時間応答から屈折率変化の時定数を測定し、飽和吸収による効果と熱的な効果による屈折率変化が分離可能かどうかを検討するとともに、熱的な効果による屈折率変化を小さく抑えられる飽和強度付近のポンプ光強度で規格化透過率の測定を行い、飽和吸収効果による屈折率変化を見積もった。

第4章では色素分散ポリビニルアルコール薄膜の耐環境性を調べるため、ポンプ-プローブ法を用いて、温度 30℃湿度 80%に約 12 時間さらされたエオシンY分散ポリビニルアルコール薄膜にポンプ光照射を繰り返し、規格化透過率、燐光寿命、燐光パワーの変化を測定することで、色素の飽和吸収特性における湿度の影響を検討した。

最後に第5章では本論文で得られた結論を述べる。

第2章 屈折率および吸収係数の波長分散特性

物質の光学定数である屈折率や吸収係数は一般に波長によって変化する。このような光学定数の波長依存性を分散^{1,2)}という。色素を分散させた薄膜は色素の吸収の影響によって屈折率に変化が生じ、吸収の中心付近には波長の増加とともに屈折率が増加する異常分散領域^{1,2)}が観測される。一方、屈折率と消衰係数は複素屈折率の実数部と虚数部であり、これらは互いに独立な関係にあるのではなく因果律によって互いを表わすことのできるクラマース-クロニッヒの関係式³⁾によって関係付けられる。

薄膜の屈折率と膜厚を測定する方法がいくつか提案されている。干渉法はマイケルソン干渉計、マハツェンダー干渉計などの干渉計⁴⁾を用いて屈折率と膜厚を測定する方法で、干渉計の光路の位相差が原因で観測される干渉縞から屈折率と膜厚の積が得られる。この方法は簡単な装置で測定ができ、汎用性が高いために薄膜だけでなくセル中の液体やガラス管中の気体についても測定可能である。しかし得られるパラメータは屈折率と膜厚の積であり、両方のパラメータを同時に独立して測定する事ができないため屈折率を知るためには膜厚が、膜厚を知るためには屈折率が既知でなくてはならない。また、参照物として用いるガラス基板は試料に用いたものと正確に等しくなくてはならず、もし基板の厚さや屈折率がわずかに異なっている場合、それは干渉縞として観測されることになり正確な測定を行うことはできない。

最近最もよく用いられる屈折率および膜厚の測定方法の偏光解析法⁵⁾は、物体の表面で光が反射するときの偏光状態の変化を測定して屈折率と膜厚を求める方法である。この方法は一つの測定装置として製品化され市販されており、最新のものでは約5秒で自動的に測定できるものまであるが、装置は大掛りであり高額である。また膜厚の測定精度は $\pm 0.1\text{nm}$ と高精度であるのに対して、屈折率の測定精度は有効数字3桁でありそれほど良い精度ではない。

本研究ではプリズム結合法^{6,7)}による m -ライン法と呼ばれる薄膜光導波路⁸⁾内の光の伝搬特性を利用した方法を用いて測定を行った。薄膜光導波路においては、全反射によって光を薄膜内に閉じ込めて伝搬させることができるが、その際全反射条件を満足するすべての光が伝搬可能なわけではなく、導波条件を満足する特定の伝搬角をもつ光のみが伝搬可能となる。これを導波モードと呼ぶが、導波路内を伝搬可能な導波モードの伝搬角は導波条件から膜厚や屈折率などの薄膜のパラメータに依存して固有に決定される。したがって何らかの方法で導波モードの伝搬角が測定できれば導波条件から逆に薄膜のパラメータを決定することができる。プリズム結合法による m -ラインの測定はこの特徴を利用する方法であり、簡単な装置構成で導波モードの伝搬角を測定することにより比較的良い精度で膜厚と屈折率を測定することが可能であり、最近では非等方性媒質⁹⁾や光カー媒質¹⁰⁾の屈折率測定にも用いられている。しかし、この方法を色素分散薄膜に適用するためには薄膜内を光が伝搬し、かつ個々のモードが識別できることが必要であり、また吸収が伝搬特性に影響を及ぼす¹¹⁾ことも考慮しなくてはならない。

本章ではキサンテン系色素分散薄膜の線形屈折率特性を明らかにすることを目的に、エオシン Y 分散ポリメタクリル酸メチル薄膜とエオシン Y 分散アクリルポリオール薄膜を作成し、プリズム結合法による m -ライン法を用いて屈折率の波長分散特性と膜厚を測定し、分光光度計による透過率スペクトルと膜厚の測定値から吸収係数の波長分散特性を測定した^{12,13)}。また、これらの結果をクラマースクローニツヒの関係式に適用した。

§ 2.1 屈折率および膜厚の測定法

ここでは色素分散薄膜の膜厚と屈折率の測定に用いたプリズム結合法による m -ライン法の測定原理として、薄膜光導波路内の光の導波条件とプリズム結合法による導波モードの励起について述べる。

2.1.1 薄膜光導波路の導波条件

ガラス基板上に作成された色素分散薄膜は、薄膜が空気と基板に挟まれた三層構造をなしており、二次元の薄膜光導波路⁸⁾を形成している。何らかの方法で薄膜内に励起された導波モードは薄膜-空気境界面および薄膜-基板境界面で全反射す

ることにより薄膜内に閉じ込められ、導波条件を満たすことで一定の伝搬角でジグザグの軌跡を描きながら薄膜内を伝搬していく。図 2.1.1 に二次元の薄膜光導波路の断面図を示す。空気、薄膜、基板の屈折率をそれぞれ n_0 、 n_f 、 n_s とすると薄膜を挟む両境界面で全反射が起こるためには、薄膜の屈折率は他の二つよりも大きくなくてはならず、また一般に $n_s > n_0$ なので、 $n_f > n_s > n_0$ である。

ここで薄膜-空気境界面での反射について考える。図 2.1.2 のように伝搬方向を z 軸、薄膜の膜厚方向を x 軸とし、 y 軸方向には薄膜は無限に広がっているとして座標軸をとる。薄膜側から境界面に角度 θ で光が入射したとすると、反射に伴う電場の反射係数はフレネルの公式¹⁴⁾より TE 偏光に対して

$$R_{TE} = \frac{n_f \cos \theta - n_0 \cos \theta'}{n_f \cos \theta + n_0 \cos \theta'} \quad (2.1.1)$$

TM 偏光に対して

$$R_{TM} = \frac{n_0 \cos \theta - n_f \cos \theta'}{n_0 \cos \theta + n_f \cos \theta'} \quad (2.1.2)$$

となる。境界面への入射角が臨界角 $\theta_c = \sin^{-1}(n_0/n_f)$ を越えると光は境界面で全反射され、このとき $n_f \sin \theta \geq n_0$ となる。スネルの法則 $n_f \sin \theta = n_0 \sin \theta'$ および実効屈折率 $N = n_f \sin \theta$ を用いて (2.1.1) 式と (2.1.2) 式を書き換えると

$$R_{TE} = \frac{\sqrt{n_f^2 - N^2} - i\sqrt{N^2 - n_0^2}}{\sqrt{n_f^2 - N^2} + i\sqrt{N^2 - n_0^2}} \quad (2.1.3)$$

$$R_{TM} = \frac{\frac{n_0}{n_f} \sqrt{n_f^2 - N^2} - i \frac{n_f}{n_0} \sqrt{N^2 - n_0^2}}{\frac{n_0}{n_f} \sqrt{n_f^2 - N^2} + i \frac{n_f}{n_0} \sqrt{N^2 - n_0^2}}$$

となる。

$$a + ib = \sqrt{a^2 + b^2} \exp(i\phi), \quad \phi = \tan^{-1}(b/a) \quad (2.1.4)$$

を用いて (2.1.3) 式を書き直すと

$$\begin{aligned}
R_{TE} &= \exp(-2i\phi_{TE}), \quad \phi_{TE} = \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{N^2 - n_0^2}{n_f^2 - N^2}} \right) \\
R_{TM} &= \exp(-2i\phi_{TM}), \quad \phi_{TM} = \tan^{-1} \left(\frac{n_f^2}{n_0^2} \sqrt{\frac{N^2 - n_0^2}{n_f^2 - N^2}} \right)
\end{aligned}
\tag{2.1.5}$$

となり、全反射では反射率が1で、位相がそれぞれ $-2\phi_{TE}$ 、 $-2\phi_{TM}$ だけずれることを示している。この位相シフトは薄膜-基板境界面に対しても当てはめられる。導波モードの伝搬角を θ_m 、実効屈折率を $N_m = n_f \sin \theta_m$ とすると、薄膜-空気境界面、薄膜-基板境界面での位相シフト $-2\phi_c$ 、 $-2\phi_s$ はそれぞれ

$$\begin{aligned}
\phi_c &= \tan^{-1} \left(\kappa_c \sqrt{\frac{N_m^2 - n_0^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right) \\
\phi_s &= \tan^{-1} \left(\kappa_s \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right)
\end{aligned}
\tag{2.1.6}$$

でTE偏光の場合 $\kappa_c = \kappa_s = 1$ 、TM偏光の場合 $\kappa_c = n_f^2/n_0^2$ 、 $\kappa_s = n_f^2/n_s^2$ となる。

薄膜内を導波モードが伝搬するための条件は、薄膜内での光の波動方程式に薄膜-空気境界面および薄膜-基板境界面での境界条件を適用することで求められる。しかし、直観的には、薄膜内を伝搬する光線は進行方向に垂直な波面を持つ平面波で表わされるので、平面波の位相が強め合う条件で重ね合わされるという考え方からも求めることができる。

図2.1.1で光線は上下の境界面で全反射されながら $D \rightarrow A \rightarrow B$ と進み、図中の点線は光線の波面を表わしているとする。D点からA点に向かって上向きに進んだ平面波は、A点に到達した後、全反射を受けてB点の方向に下向きに進み、B点で全反射され再び上向きに進む。ここで光線DAの波面がB点に到達したとき、波面はA点から距離 \overline{AC} だけ進んだことになる。一方、A点で全反射した波面は距離 \overline{AB} を下向きに進んだのちB点で全反射して波面の向きが変わり、先の波面と重ね合わされる。ここでこの二つの波面の位相差が 2π の整数倍のとき、二つの波面は互いに強め合いながら重ね合わされ、導波路内を伝搬する。薄膜の膜厚を L とすると距離 \overline{AB} と距離 \overline{AC} の光路差は $2L \cos \theta_m$ で、両方の境界面での位相シフトは(2.1.6)式であるから二つの波面が強め合いながら重なり合う条件は

$$\frac{4\pi L\sqrt{n_f^2 - N_m^2}}{\lambda} - 2\phi_c - 2\phi_s = 2m\pi, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.1.7)$$

となり、実効屈折率 N_m 、すなわち伝搬角 θ_m はモード次数 m に依存した離散的な値になる。これが薄膜光導波路の導波条件である。この式から2つのモードについて実効屈折率 N_m とモード次数 m がわかれば、薄膜の屈折率 n_f と膜厚 L が得られる。

2.1.2 プリズム結合法

薄膜光導波路に導波モードを励起するためにプリズム結合法⁶⁾が用いられる。この方法は高屈折率のプリズムを介して導波モードを励起する方法である。図2.1.3にプリズム結合法の模式図を示す。屈折率 n_p のプリズムと薄膜は空気ギャップが波長のオーダーになる程度に近づけられ、プリズム底面で全反射が起こるように光を入射させると、全反射に伴うエバネッセント波が空気ギャップを通り抜け薄膜内までしみ出す。この時このエバネッセント波の伝搬定数が薄膜内の導波モードの伝搬定数と等しいとき、プリズム底面での全反射は起こらなくなり薄膜内に導波モードが励起される。頂角 α のプリズムへの入射角を θ_i 、光の波長を λ とすると、プリズム内での導波路に沿った方向の伝搬定数 β_p は

$$\beta_p = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\sqrt{n_p^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_i} \sin \alpha + n_0 \cos \alpha \sin \theta_i \right) \quad (2.1.8)$$

となる。一方、薄膜内の導波モードの伝搬定数 β_f は

$$\beta_f = \frac{2\pi n_f}{\lambda} \sin \theta_m \quad (2.1.9)$$

となり、離散的な伝搬角 θ_m に依存する。この二つの伝搬定数が等しいとき、すなわち $\beta_p = \beta_f$ のとき、プリズム内の光は薄膜光導波路内の導波モードとして励起される。このときプリズムへの入射角 θ_i はモード次数 m に関係づけられるので θ_{im} とすると(2.1.8)式と(2.1.9)式から薄膜導波路内の導波モードの実効屈折率 N_m は

$$N_m = \sqrt{n_p^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_{im}} \sin \alpha + n_0 \cos \alpha \sin \theta_{im} \quad (2.1.10)$$

となり、入射角 θ_{im} でプリズムに入射した光は実効屈折率 N_m の導波モードになることがわかる。この θ_{im} が測定できれば m 番目のモードの実効屈折率 N_m がわかり、2つ以上のモードに関する N_m と m から(2.1.7)式を用いて薄膜の屈折率 n_f と膜

厚 L を知ることができる。



図 2.1.1 薄膜の厚さの測定と等価モードの図解。
図中の点 A と B は光の反射点を示す。

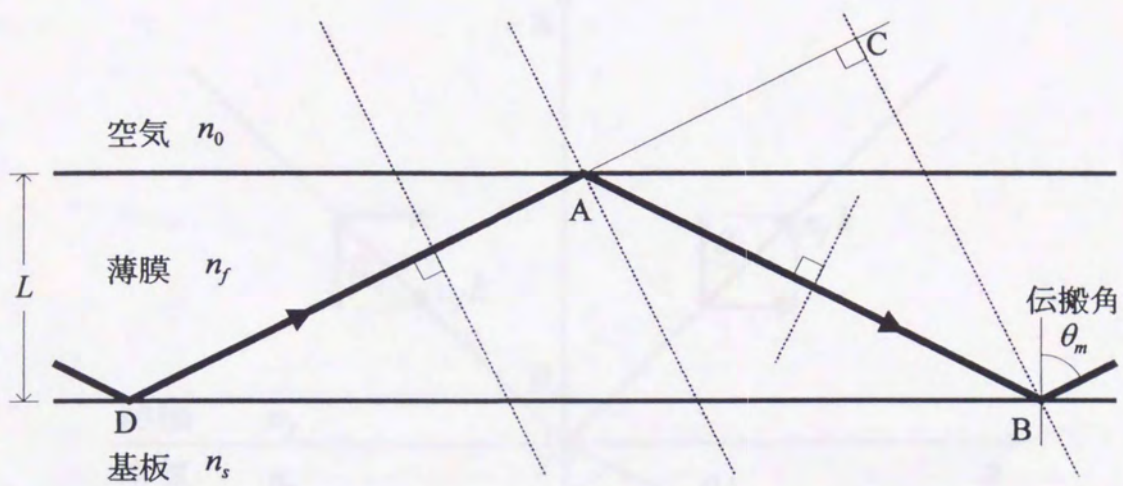


図 2.1.1 薄膜光導波路の断面図と導波モードの伝搬.

図中の点線は光線の波面を表わす.

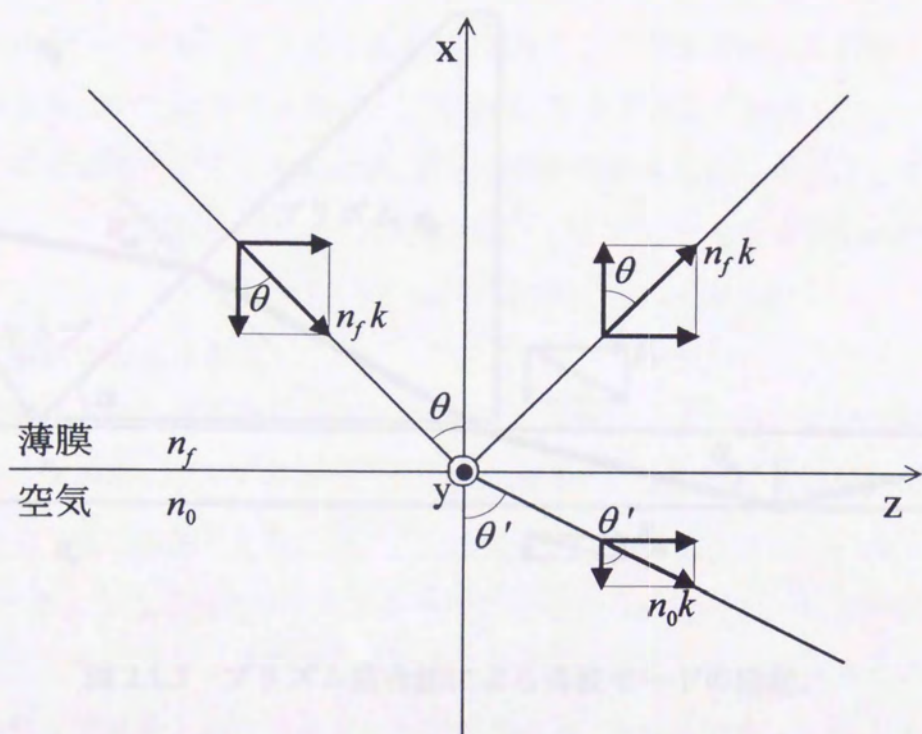


図 2.1.2 薄膜-空気境界面での光の反射.

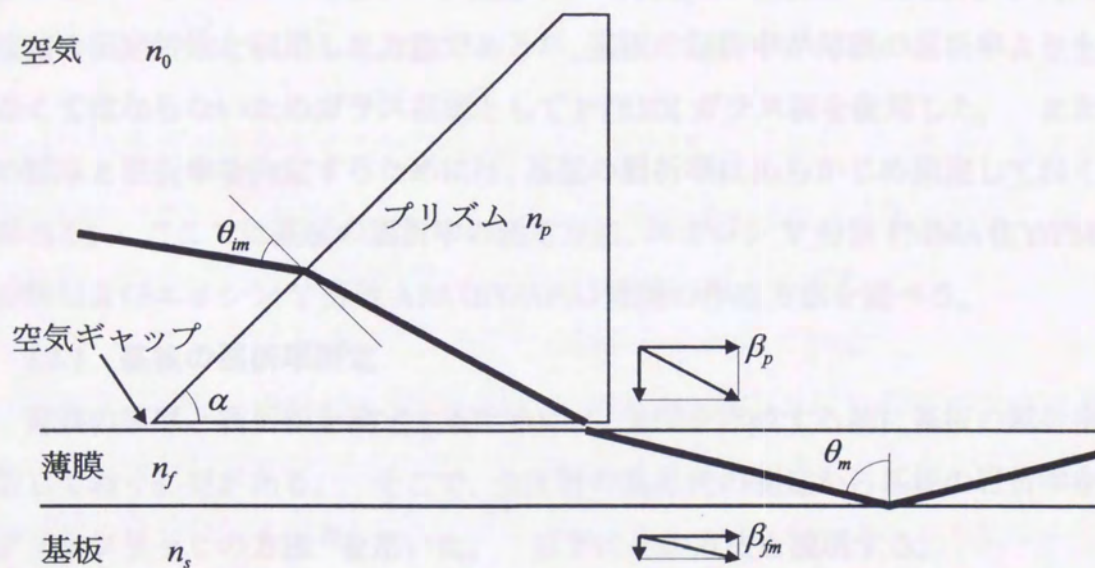


図 2.1.3 プリズム結合法による導波モードの励起.

§ 2.2 エオシン Y 色素分散高分子薄膜の作成

屈折率および吸収係数の波長分散特性の測定には色素エオシン Y を分散させたポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜およびエオシン Y を分散させたアクリルポリオール (APA) 薄膜を使用した。APA 薄膜は PMMA 薄膜よりも屈折率が高いため、基板との屈折率差がより大きくなり、その結果が測定にどのような影響を及ぼすかを調べるができる。本研究で用いた薄膜の屈折率の測定方法は薄膜光導波路の伝搬特性を利用した方法であるが、基板の屈折率が薄膜の屈折率よりも低くなくてはならないためガラス基板として PYREX ガラス板を使用した。また薄膜の膜厚と屈折率を決定するためには、基板の屈折率はあらかじめ測定しておく必要がある。ここでは基板の屈折率の測定方法、エオシン Y 分散 PMMA (EY/PMMA) 薄膜およびエオシン Y 分散 APA (EY/APA) 薄膜の作成方法を述べる。

2.2.1 基板の屈折率測定

薄膜の膜厚と屈折率を測定するためには、薄膜を作成する前に基板の屈折率を測定しておく必要がある。そこで、全反射の臨界角の測定から基板の屈折率を得るプリュフリッヒの方法⁵⁾を用いた。以下にその方法を説明する。

図 2.2.1 のように基板とプリズムが平行になるように近付け、両者の間にマッチング液としてモノブROMナフタレンを注入する。基板とモノブROMナフタレンの境界面に平行に光を入射させると全反射が起こり、臨界角でモノブROMナフタレン内を伝搬しプリズム内に屈折した後、出射角 θ_0 でプリズムから出射する。プリズムの屈折率を n_p 、空気の屈折率を n_0 とすると基板の屈折率 n_s は

$$n_s = \sqrt{n_p^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0} \quad (2.2.1)$$

で表わされ、空気の屈折率は $n_p \approx 1.000$ なのでプリズムの屈折率 n_p と出射角 θ_0 がわかれば基板の屈折率 n_s を求めることができる。

基板には縦 80mm、横 30mm、厚さ 1.5mm の PYREX ガラス板を使用した。屈折率を測定するための処理として基板表面に付着する油汚れや埃などを除去するために微細な研磨剤が含まれた歯磨き粉で基板表面を研磨し、超音波洗浄をしたのち十分乾燥させてから使用した。また、測定する薄膜を作成する前に表面に付着したモノブROMナフタレンを除去するために測定前と同様の方法で基板を洗浄し

た。

プリズムは材質が BK7 の 45° 直角プリズムを使用した。このプリズムは水銀ランプの g スペクトル線 (435.8nm)、e スペクトル線 (546.1nm)、カドミウムランプの C' スペクトル線 (656.3nm) での屈折率があらかじめ測定されており、この値を表 2.2.1 に示す。基板の屈折率は上の 3 つのスペクトル線の波長で測定を行い、その他の波長については Hartmann の分散式⁵⁾

$$n_p(\lambda) = n_0 + \frac{C}{\lambda - \lambda_0} \quad (2.2.2)$$

を使って任意の波長 λ でのプリズムの屈折率 $n_p(\lambda)$ を求めた。測定した基板の屈折率は表 2.2.1 の 5 カラム目に、これらの屈折率から (2.2.2) 式を用いて得られた PYREX ガラス基板の屈折率の波長分散特性を図 2.2.3 に示す。

2.2.2 エオシン Y 分散ポリメタクリル酸メチル薄膜の作成

屈折率の波長分散特性を測定し終えた基板は洗浄した後に薄膜の作成に用いられる。本研究では後で詳しく述べるが透過率が 80% より小さくなると吸収の影響が大きくなり測定ができなくなることがわかったので、最終的に最も吸収の強い波長で透過率が 80% になるように試料を作成した。ここでは屈折率の測定に用いた薄膜の 1 つであるエオシン Y 分散ポリメタクリル酸メチル (EY/PMMA) 薄膜および色素による屈折率の変化を知るために比較の基準となる色素を分散させない PMMA 薄膜の作成方法を述べる。

色素エオシン Y と高分子 PMMA はどちらも室温では粉末なために両方に共通な有機溶媒として 2-メトキシエタノールを使用した。有機溶媒に溶解させる色素の量は薄膜の吸収の強さを決定し、溶解させる PMMA の量は薄膜の膜厚を決定し、膜厚は薄膜光導波路の伝搬モードに影響を及ぼす。§ 2.3 節で詳細に述べるが、最も吸収の強い波長でも最低 2 本の m -ラインが観測できれば屈折率を決定することができる。さまざまな条件で試料を作成し測定を繰り返した結果、膜厚が 8 μ m 程度あれば測定波長範囲内では 2 本以上の m -ラインが観測できることがわかり、このとき 2-メトキシエタノール 20ml に PMMA を 4.5g 溶かし込むことでこの条件を満たすことがわかった。また、色素の溶解量はこの膜厚の条件で薄膜を作成したときに最も吸収の強い波長で 2 本の m -ラインが観測できる 13.1mg となった。

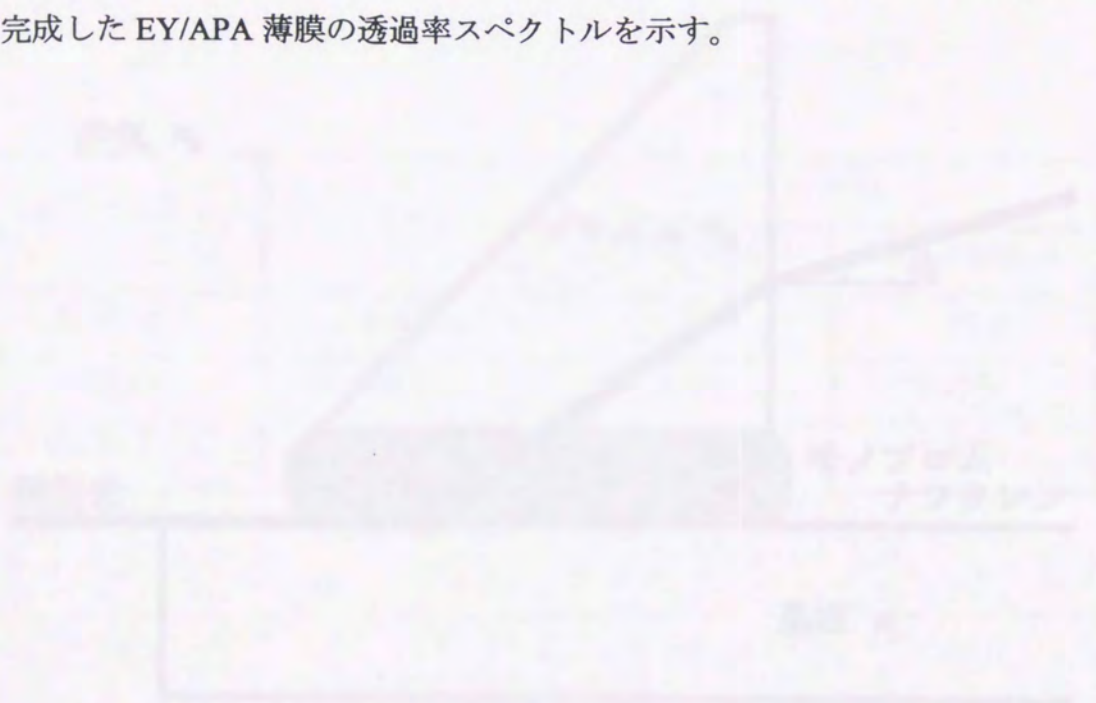
溶液はまず 2-メトキシエタノールに色素を入れ完全に溶けるまで攪拌する(約 10 分)。その後溶液を約 40℃の湯煎にかけながら PMMA を入れ、溶液が完全に透明になるまで攪拌する(約 3 時間)。エオシン Y と PMMA が完全に溶解したのを確認したら攪拌時に溶液内に混入した細かい気泡を取り除くために約 1 晩放置しておく。PMMA 薄膜のための溶液は色素を混合しない以外は EY/PMMA 薄膜と同じ手続きで作成した。

薄膜の作成は高分子薄膜に対して良く用いられる方法の一つのスピンコーティング法で作成した。この方法は溶液を滴下した基板を回転させることによって余分な溶液を飛ばし、均一な薄膜を作成する方法で、EY/PMMA 薄膜および PMMA 薄膜の場合は基板上に 2ml 滴下し、約 450 回転/分で 20 秒間基板を回転させた。その後、シリカゲルを入れた乾燥箱の中に密閉し、冷蔵庫(約 2℃)で一晩乾燥させた。乾燥箱から取り出した薄膜には内部に歪みがあるために PMMA のガラス転移温度近傍の 104℃のオーブンの中に 2 時間入れてアニーリングを行い、室温までゆっくりと温度を下げることで薄膜内の高分子の歪みを緩和した。完成した薄膜は分光光度計で透過率スペクトルを測定した後、乾燥庫(湿度 50%以下)で 1 日以上保管し急激な経時変化がなくなるまで待って測定に使用した。EY/PMMA 薄膜の作成プロセスのブロック図を図 2.2.3 に、測定で得られた透過率スペクトルを図 2.2.4 に示す。

2.2.3 エオシン Y 分散アクリルポリオール薄膜の作成

エオシン Y 分散アクリルポリオール(EY/APA)薄膜は主成分がアクリル樹脂の 2 液混合型ポリウレタン系塗料(大日本塗料 商品名 V-top 以下 V-top と呼ぶ)を用いて作成した。V-top 主剤(クリヤー: キシレン 30%)をシンナー(トルエン 60-70%, 2-メトキシエタノール 10-20%)で薄めて使用する。このシンナーは色素エオシン Y を溶解しないためあらかじめエオシン Y を 2-メトキシエタノールで溶かした溶液をクリヤーおよびシンナーに混合して溶液を作成した。これらの混合比は色素溶液がエオシン Y 20.7mg に 2-メトキシエタノール 5ml、V-top 溶液がシンナー 5ml にクリヤー 15ml とした。また比較のために作成した色素を分散させない APA 薄膜の溶液はシンナー 10.0ml にクリヤー 15.0ml とした。これらを室温で完全に溶解するまで攪拌した。その後 PMMA を用いた薄膜のときと同様に攪拌のときに混

入した気泡を取り除くために1晩放置した。 薄膜の作成方法はPMMAを用いた薄膜と同様でスピコーティング法で作成するが、基板の回転速度を850回転/分で回転時間は20秒とした。 アクリル樹脂を使用した薄膜は室温でも良好な薄膜が得られるため埃を除けるカバーをかぶせるのみで一晩乾燥させ、アニーリングは行わなかった。 図2.2.5にEY/APA薄膜の作成プロセスのブロック図を、図2.2.6に完成したEY/APA薄膜の透過率スペクトルを示す。



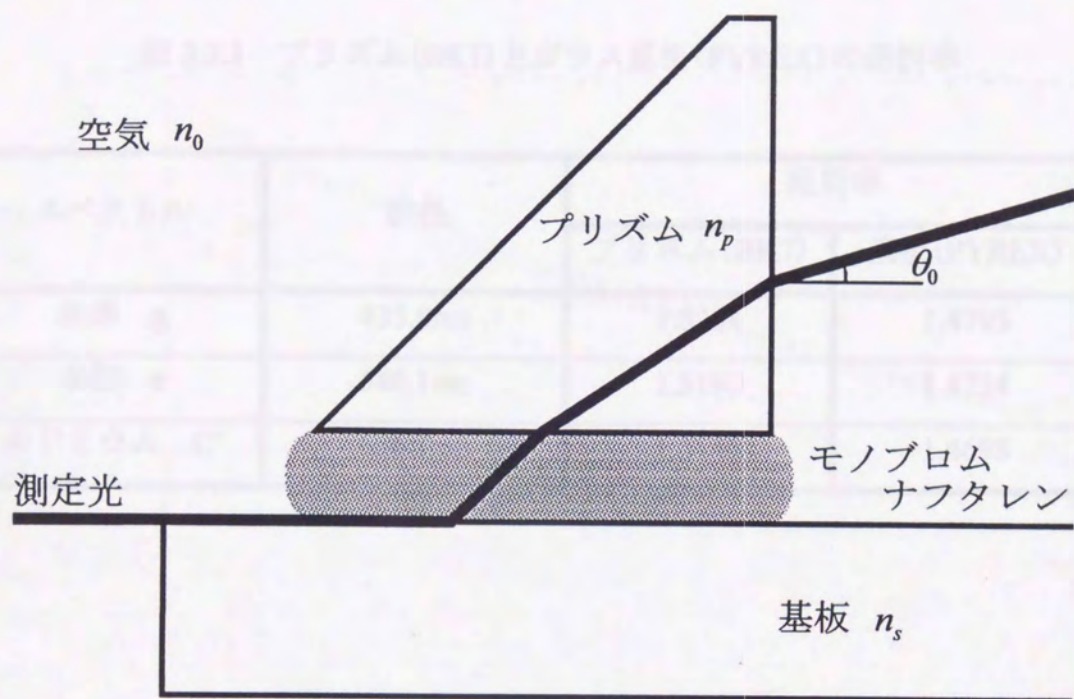


図 2.2.1 プリュフリッヒの方法を用いた基板の屈折率の測定

表 2.2.1 プリズム(BK7)とガラス基板(PYREX)の屈折率

スペクトル	波長	屈折率	
		プリズム(BK7)	基板(PYREX)
水銀 g	435.8nm	1.5264	1.4795
水銀 e	546.1nm	1.5190	1.4734
カドミウム C'	656.3nm	1.5146	1.4698

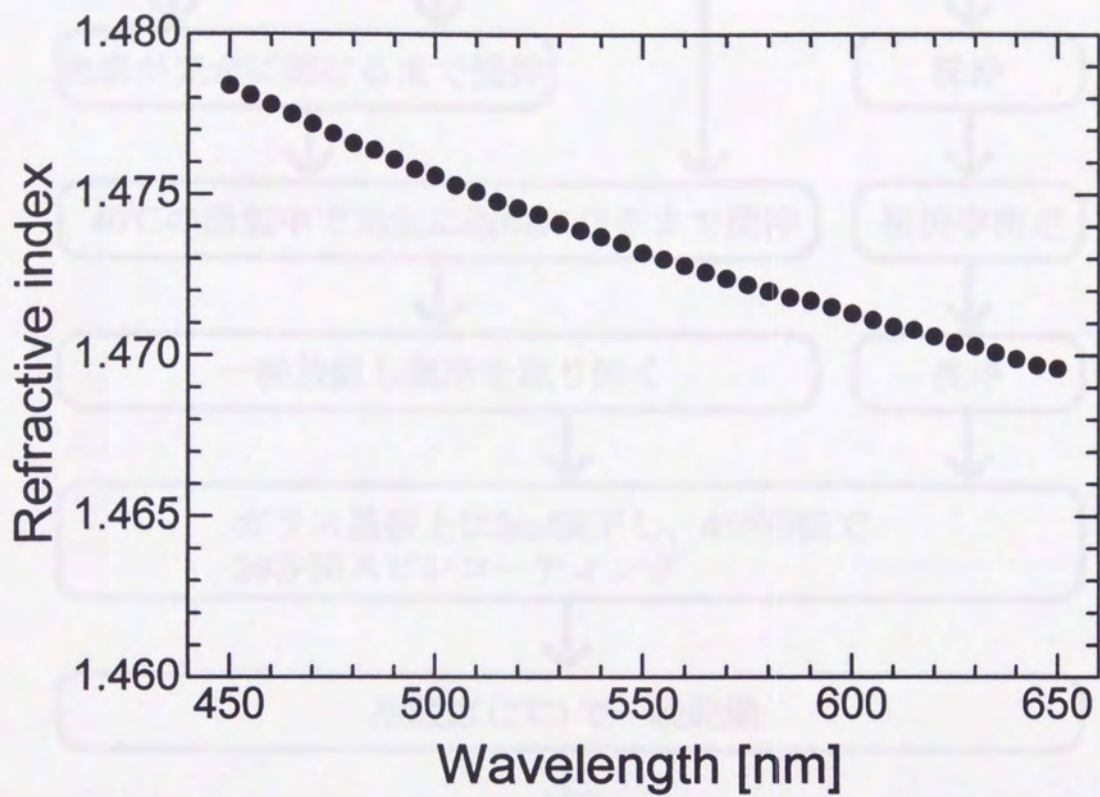


図 2.2.2 基板(PYREX)の屈折率の波長依存性

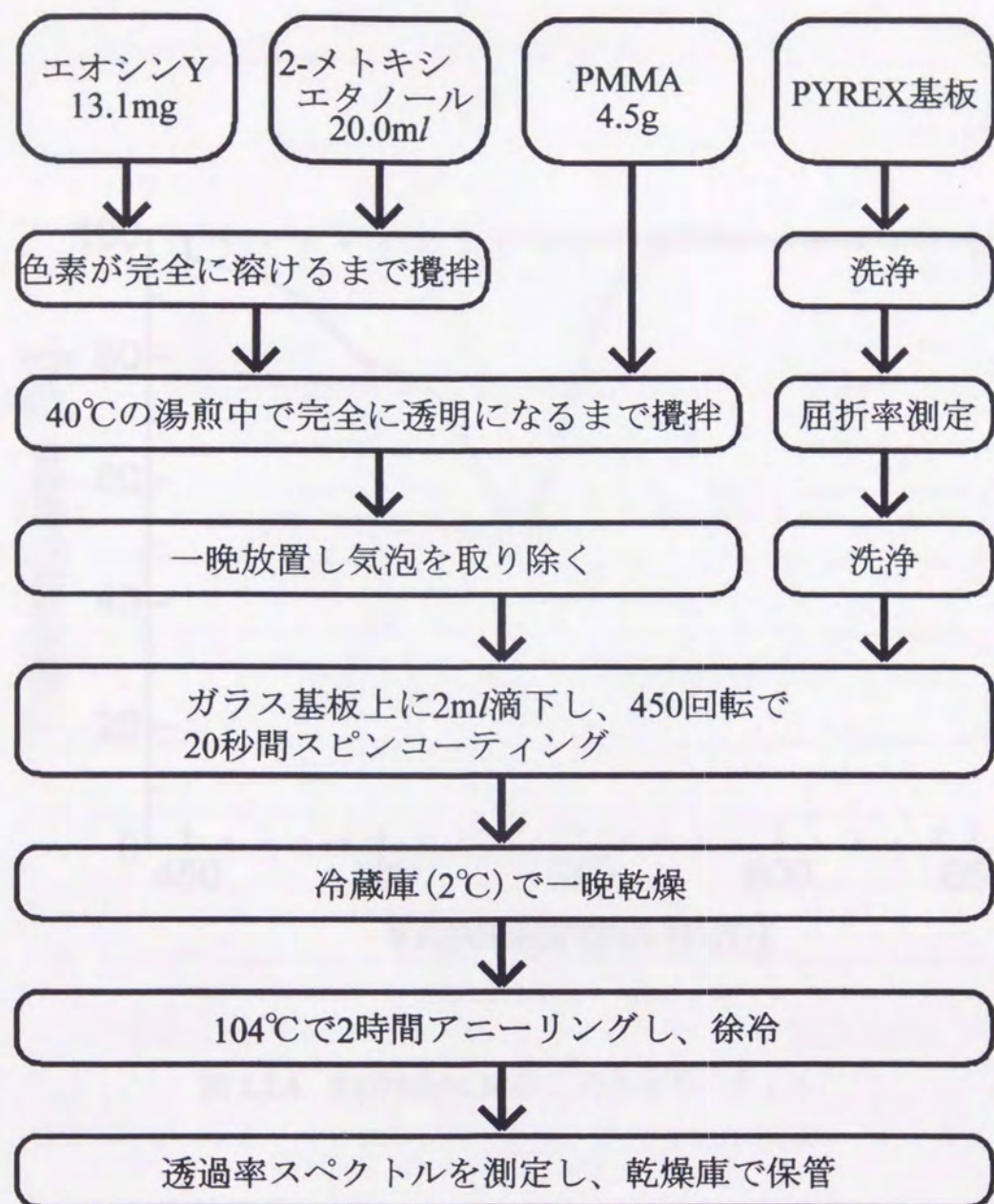


図 2.2.3 EY/PMMA 薄膜の作成方法

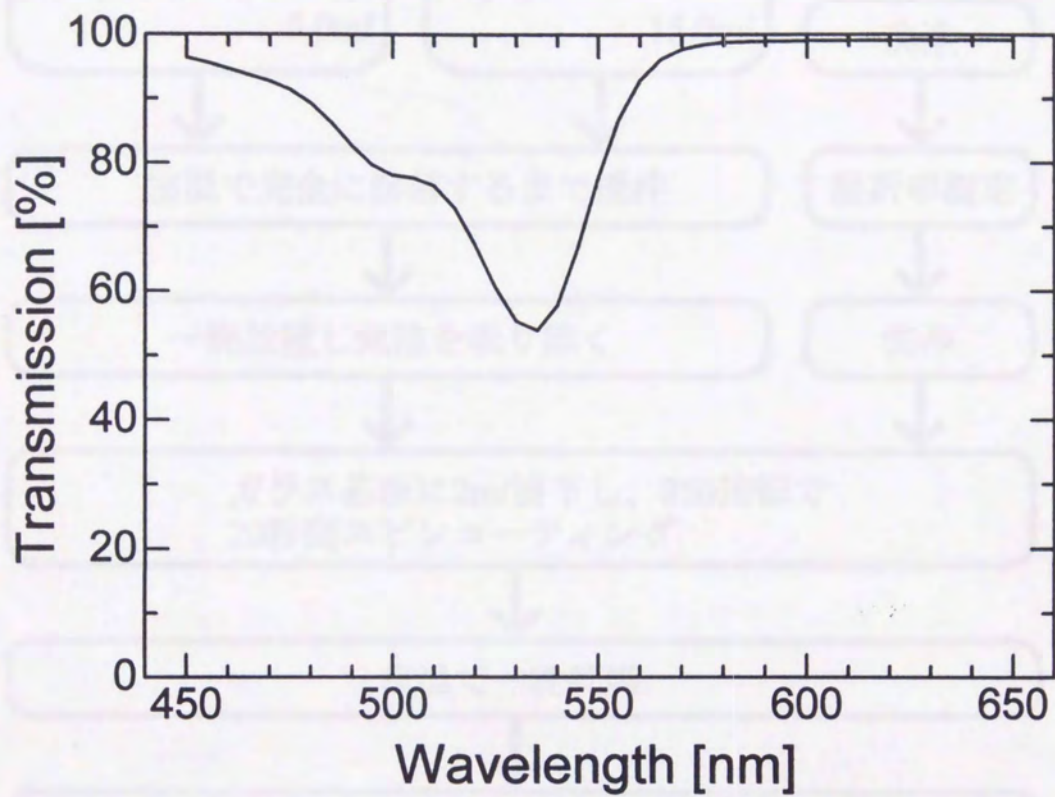


図 2.2.4 EY/PMMA 薄膜の透過率スペクトル

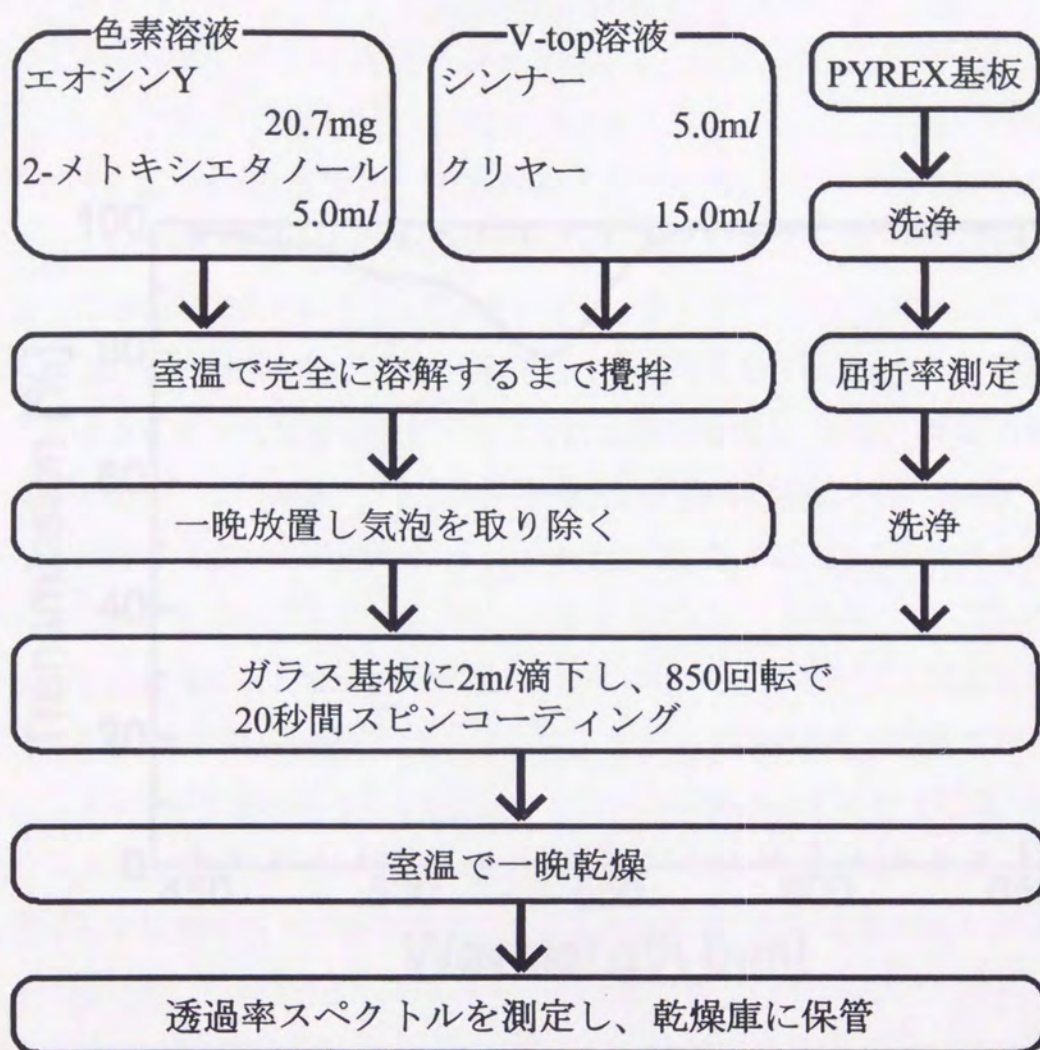


図 2.2.5 EY/APA 薄膜の作成方法

図 2.2.6 EY/APA 薄膜の透過率スペクトル

図 2.2.6 に示す。この図は、EY/APA 薄膜の透過率スペクトルを示している。横軸は波長 [nm]、縦軸は透過率 [%] である。透過率は、450 nm から 500 nm まで徐々に低下し、530 nm 付近で最小値（約 78%）を示す。その後、550 nm 以上では再び 100% に近づいていく。この特性は、EY/APA 薄膜の光学特性を示している。

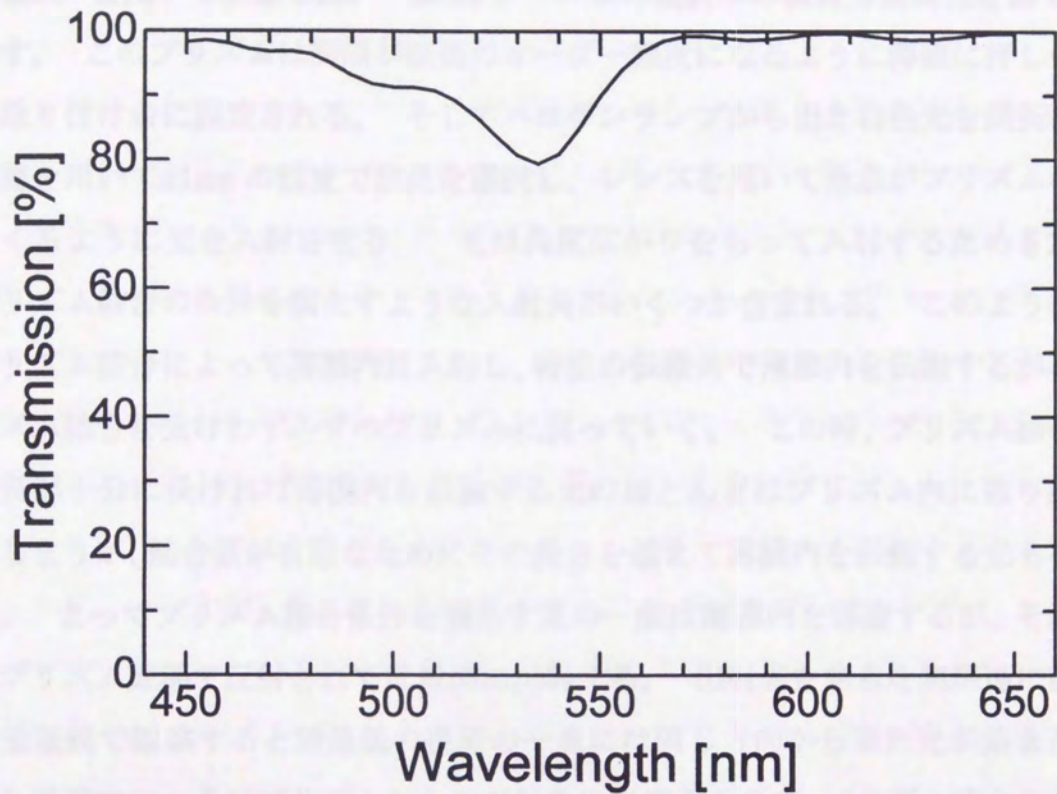


図 2.2.6 EY/APA 薄膜の透過率スペクトル

この図は、EY/APA 薄膜の透過率スペクトルを示している。横軸は波長 [nm]、縦軸は透過率 [%] である。透過率は、450 nm から 500 nm まで徐々に低下し、530 nm 付近で最小値（約 78%）を示す。その後、550 nm 以上では再び 100% に近づいていく。この特性は、EY/APA 薄膜の光学特性を示している。

§ 2.3 屈折率の波長分散特性

測定系を図 2.3.1 に示す。この測定方法はプリズム結合法を入射および出射光に適用したものである。プリズムは材質が SFS3 の 45°直角プリズムを使用した。このプリズムの頂角 α は 45.13° で屈折率は波長 488.0nm、546.1nm、632.8nm でそれぞれ 1.8055、1.7918、1.7787 であり測定を行った波長に関しては (2.2.2) 式の Hartmann の分散式⁵⁾を用いて決定した。SFS3 プリズムの屈折率の波長分散特性を図 2.3.2 に示す。このプリズムは間隔が波長のオーダー程度になるように薄膜に押し付けられ取り付け台に固定される。そしてハロゲンランプから出た白色光を回折格子分光器を用いて $\pm 1\text{nm}$ の精度で波長を選択し、レンズを用いて焦点がプリズムの底辺にくるように光を入射させる。光は角度広がりをもって入射するため § 2.2.2 のプリズム結合の条件を満たすような入射角がいくつか含まれる。このような光はプリズム結合によって薄膜内に入射し、特定の伝搬角で薄膜内を伝搬するが再びプリズム結合を受けわずかずつプリズムに戻っていく。この時、プリズム結合の結合長が十分に長ければ薄膜内を伝搬する光のほとんどはプリズム内に取り出されてしまうが、結合長が有限なためにその長さを越えて薄膜内を伝搬する光も存在する。よってプリズム結合条件を満たす光の一部は薄膜内を導波するが、それ以外はプリズム底面で反射されて反対側に出射する。出射光を焦点を無限遠に調整した望遠鏡で観察すると望遠鏡の視野の一点には同じ方向から来た光が集まる。つまり視野内の一点はプリズムからの出射角に対応するので、プリズム結合の条件を満たした入射角に対応した出射角の部分は暗い線として観測される。また、結合時の散乱などによって入射角の周囲のわずかな角度をもつ光が導波に寄与するため、暗い線はわずかに広がって見える。この暗い線は m -ラインとよばれ、本研究で用いた方法では一度に複数の m -ラインを励起することができ、2 つ以上のモードの出射角と次数が測定できれば (2.1.10) 式および (2.1.6) 式と (2.1.7) 式を用いることにより薄膜の屈折率と膜厚を測定することができる。角度の最小読み取り単位は 1' であり、数値計算の結果から 1' の角度読み取り誤差は屈折率で 1.0×10^{-4} 、膜厚で $3.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ に相当することがわかった。この測定は波長 450nm から 650nm まで 10nm 間隔で繰り返され、特に変化の大きかった 500nm から 550nm では 5nm 間隔で測定した。

さまざまな条件で薄膜を作成し測定を行った結果、吸収が強くなると低次のモードから順に m -ラインが消失し、透過率が 80%以下になるとすべてのモードの m -ラインが消失することがわかった。これは吸収の影響によって薄膜内の導波モードの伝搬距離が短くなり¹⁵⁾、モードの閉じ込めがよい低次のモードがより大きな影響を受けるためと思われる。薄膜の膜厚と屈折率を決定するためには最低でも 2 本の m -ラインの出射角の測定が必要なので、最も吸収の強い波長で透過率が 80% になるようにして薄膜を作成し測定を行った。

上で述べたように、少なくとも 2 つの導波モードの出射角と次数が測定できれば膜厚と屈折率を得ることができる。3 つ以上の導波モードが観測された場合、最高次と最低次のモードを用いて計算することで誤差を軽減することができる。薄膜の膜厚と屈折率は測定したすべての波長で計算したが、波長 650nm での測定では吸収の影響はほとんど無く鮮明な m -ラインが観測されたためこの波長で得られた値を薄膜の膜厚として採用した。この値と m -ラインの出射角から (2.1.6) 式と (2.1.7) 式および (2.1.10) 式を用いて他の波長での屈折率を計算し直し、この最大値と最小値をエラーバーとしてグラフに描いた。本研究では EY/PMMA 薄膜では 3 本から 8 本の、EY/APA 薄膜では 2 本から 5 本の m -ラインが観測された。

この方法で得られた EY/PMMA 薄膜と EY/APA 薄膜の屈折率の波長分散特性をそれぞれ図 2.3.3 と図 2.3.4 に、比較のために作成した PMMA 薄膜と APA 薄膜の屈折率の波長分散特性を図 2.3.5 と図 2.3.6 に示す。膜厚の値は EY/PMMA 薄膜で $8.78\mu\text{m}\sim 9.46\mu\text{m}$ 、PMMA 薄膜で $8.53\mu\text{m}\sim 8.62\mu\text{m}$ 、EY/APA 薄膜で $2.88\mu\text{m}\sim 2.95\mu\text{m}$ 、APA 薄膜で $2.43\mu\text{m}\sim 2.45\mu\text{m}$ となったが、波長 650nm で測定した膜厚はそれぞれ $8.90\mu\text{m}$ 、 $2.94\mu\text{m}$ 、 $8.56\mu\text{m}$ 、 $2.44\mu\text{m}$ となった。図 2.3.3 と図 2.3.5、図 2.3.4 と図 2.3.6 を比較すると色素を分散した薄膜では吸収の強い波長において屈折率の変化があり、波長 530nm の近傍に波長の増加とともに屈折率の増加する異常分散領域が観測された。

吸収が強い波長領域ではエラーバーの間隔が広がっている。これは吸収の影響によって低次のモードから順に m -ラインが消失したことに加えて、伝搬距離が短くなったために導波モードの伝搬角よりもわずかに広がった角度の光でも薄膜内を導波できるようになったために m -ライン自身の幅が広がり¹⁶⁾不鮮明になったこ

とで測定誤差が大きくなったことが原因として考えられる。

EY/APA 薄膜は基板と薄膜の屈折率差が EY/PMMA 薄膜よりも大きいので、より薄い膜厚でも同じ数の m -ラインを観測することができる。最小の透過率を 80% にすると膜厚の薄い薄膜ほど色素濃度が濃くなるので吸収が強くなり、EY/APA 薄膜では EY/PMMA 薄膜に比べて屈折率変化が顕著になって現れている。



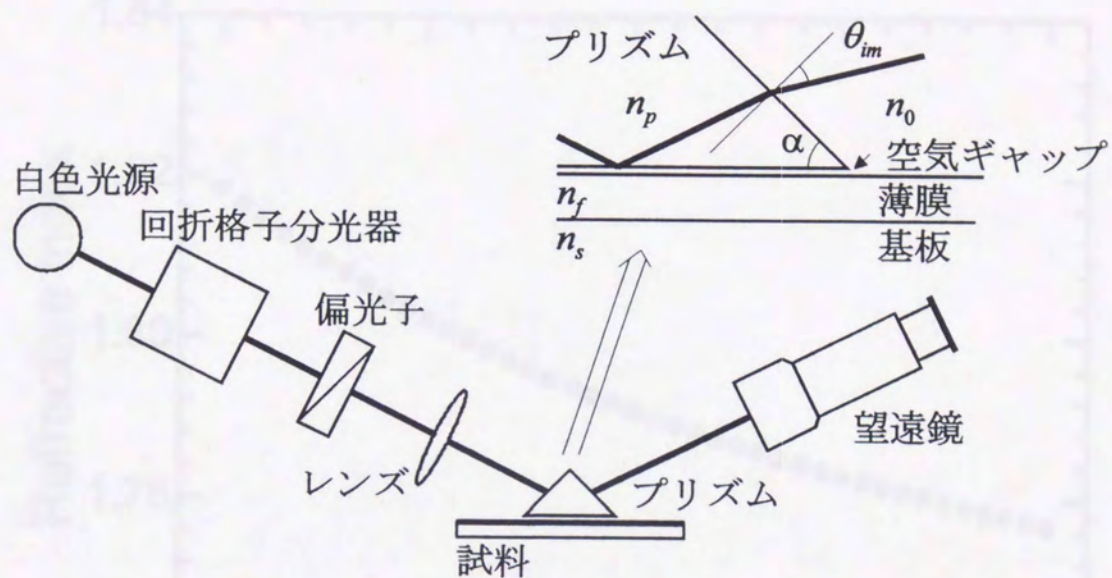


図 2.3.1 プリズム結合法による m -ライン法による屈折率の測定の測定系。

挿入された図はプリズム結合による出射光の拡大。

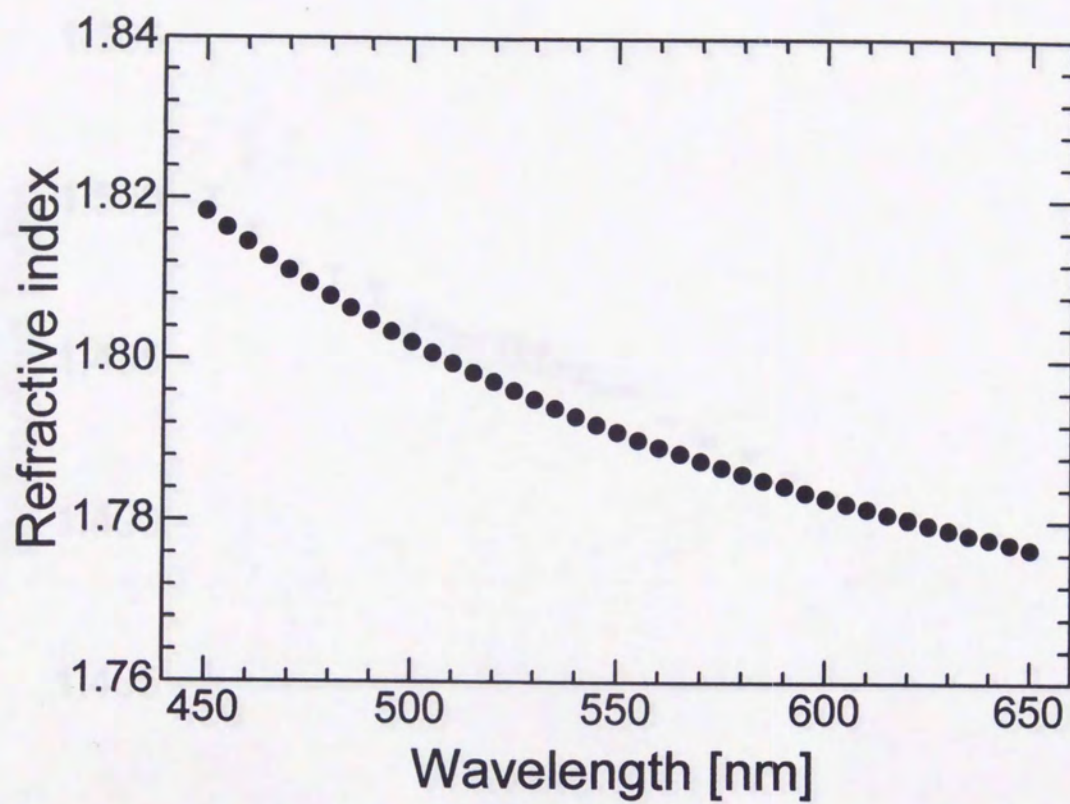


図 2.3.2 プリズム(SFS3)の屈折率の波長分散特性

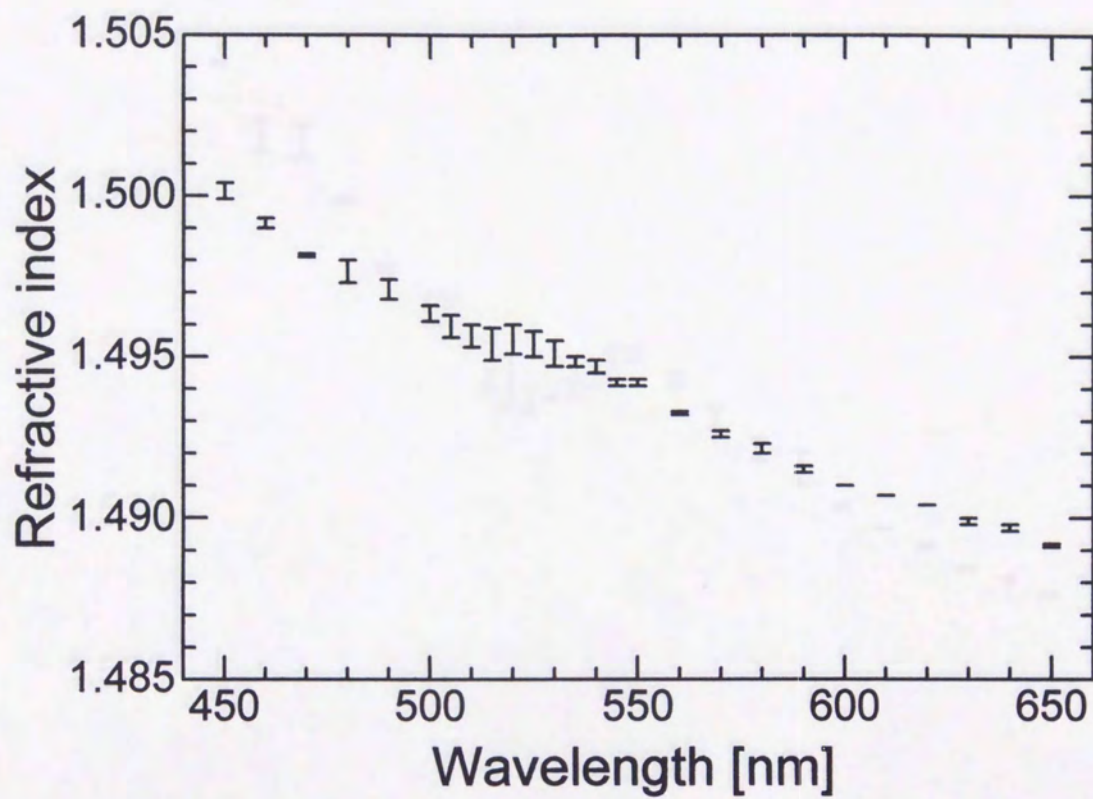


図 2.3.3 EY/PMMA 薄膜の屈折率の波長分散特性

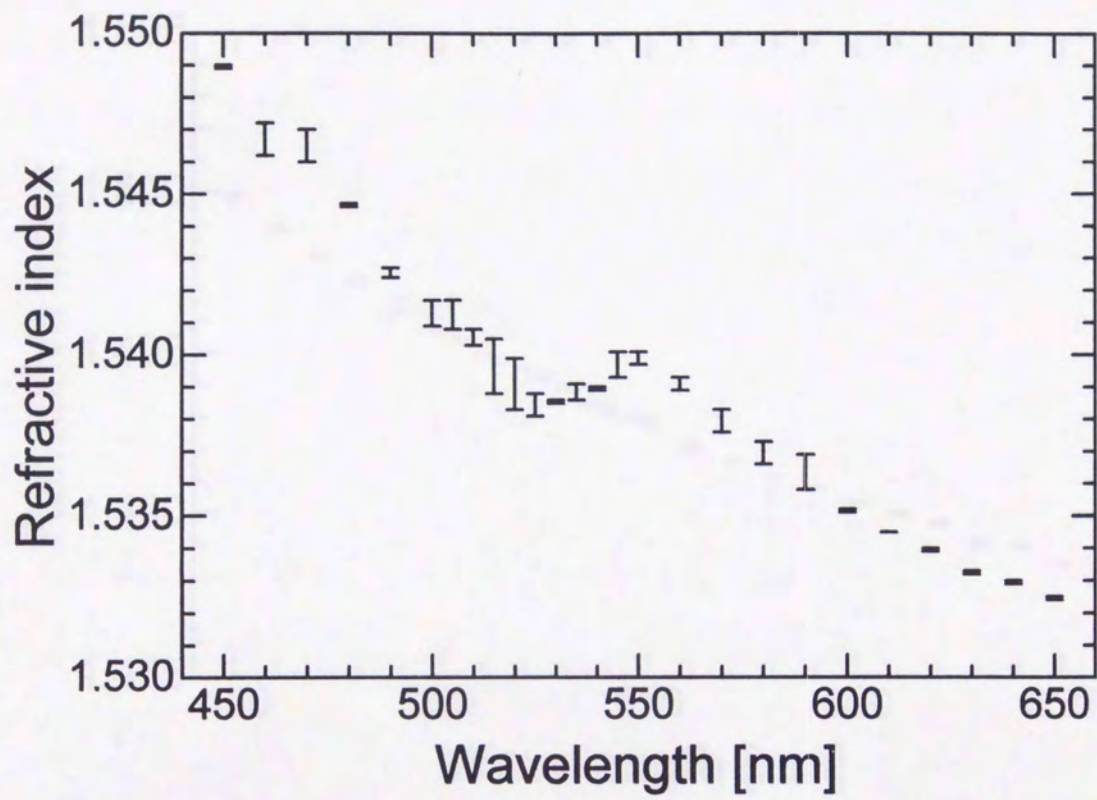


図 2.3.4 EY/APA 薄膜の屈折率の波長分散特性

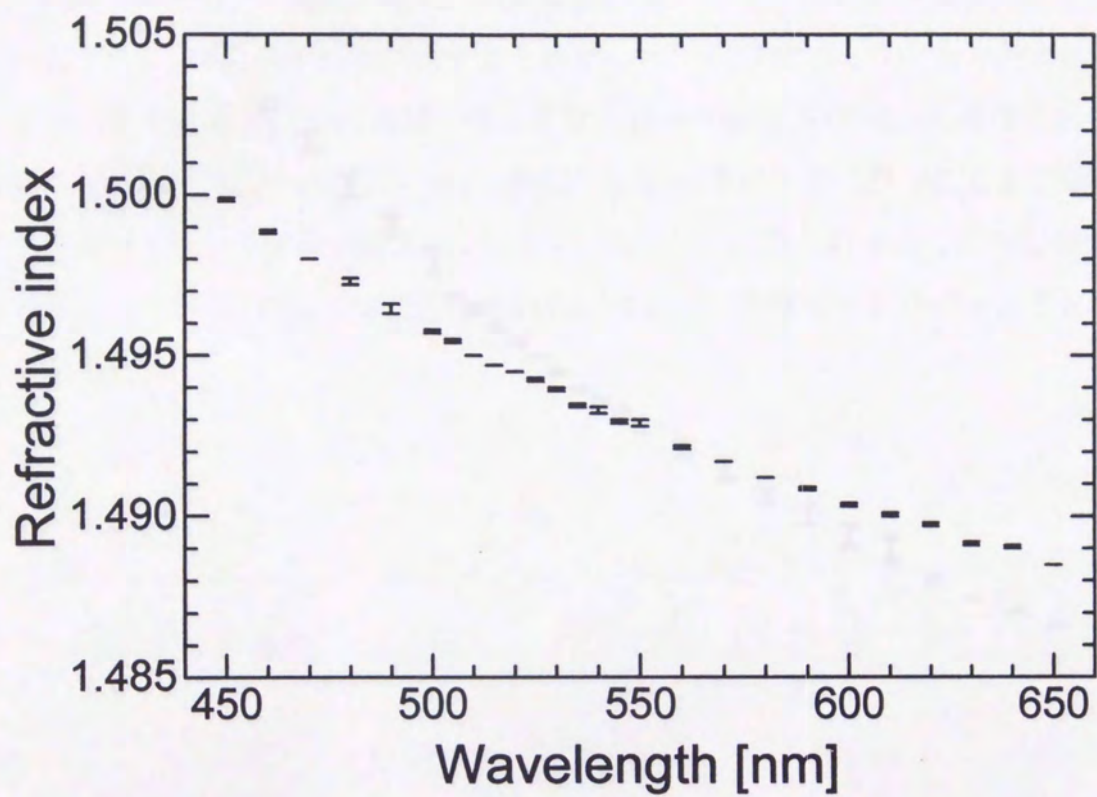


図 2.3.5 PMMA 薄膜の屈折率の波長分散特性

2.3.4 屈折率の波長分散特性

図2.3.6に示すように、屈折率の波長分散特性は、短波長側から長波長側へ向かって、屈折率が減少する傾向を示す。これは、屈折率の波長分散特性を示す。短波長側から長波長側へ向かって、屈折率が減少する傾向を示す。これは、屈折率の波長分散特性を示す。短波長側から長波長側へ向かって、屈折率が減少する傾向を示す。これは、屈折率の波長分散特性を示す。

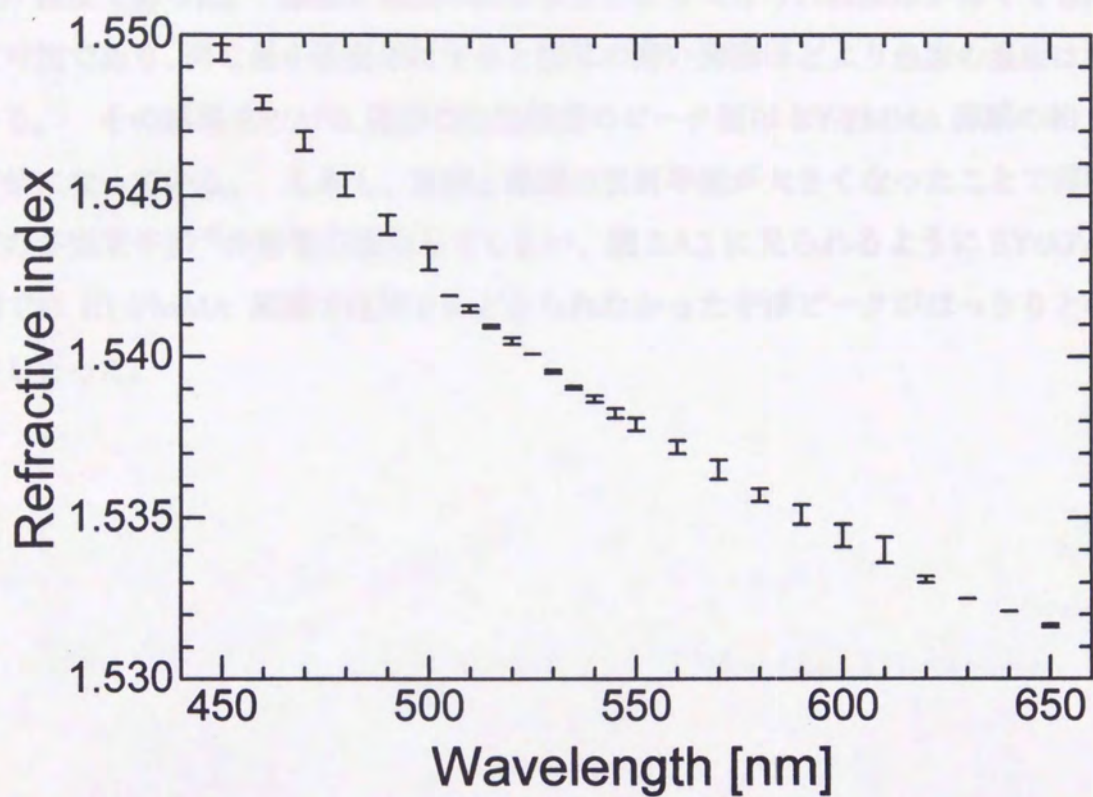
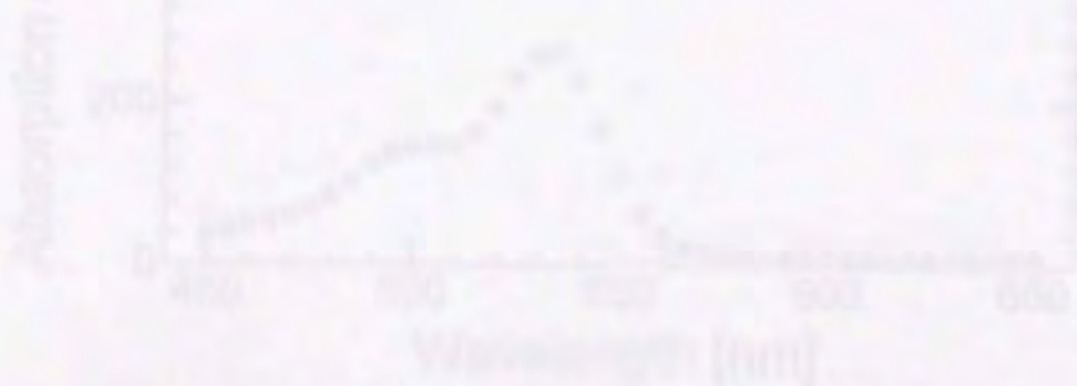


図 2.3.6 APA 薄膜の屈折率の波長分散特性

§ 2.4 吸収係数の波長分散特性

前節で得られた膜厚と分光光度計での透過率スペクトルの測定結果から吸収係数の波長分散特性が得られた。EY/PMMA 薄膜と EY/APA 薄膜の吸収係数の波長分散特性を図 2.4.1 と図 2.4.2 に示す。 § 2.2 および § 2.3 から、EY/PMMA 薄膜は基板と薄膜の屈折率差が約 0.02 程度であるのに対して、EY/APA 薄膜はその差が約 0.07 程度であった。基板と薄膜の屈折率差がより大きければ膜厚が薄くても測定は可能であり、同じ最小透過率にすると膜厚の薄い薄膜ほどより色素の濃度は濃くなる。その結果 EY/APA 薄膜の吸収係数のピーク値は EY/PMMA 薄膜の約 3 倍の値になっている。しかし、基板と薄膜の屈折率差が大きくなったことで薄膜内での多光束干渉⁴⁾の影響が増大してしまい、図 2.4.2 に見られるように EY/APA 薄膜では EY/PMMA 薄膜ではほとんどみられなかった干渉ピークがはっきりと現れてしまった。



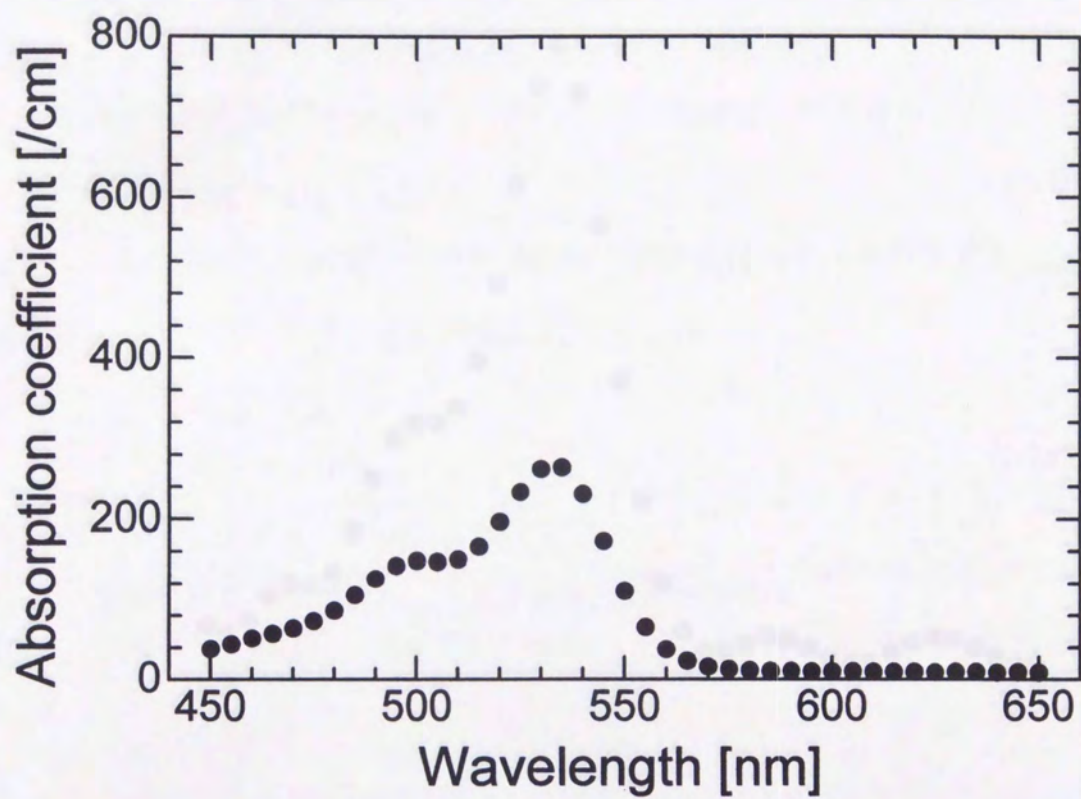


図 2.4.1 EY/PMMA 薄膜の吸収係数の波長分散特性

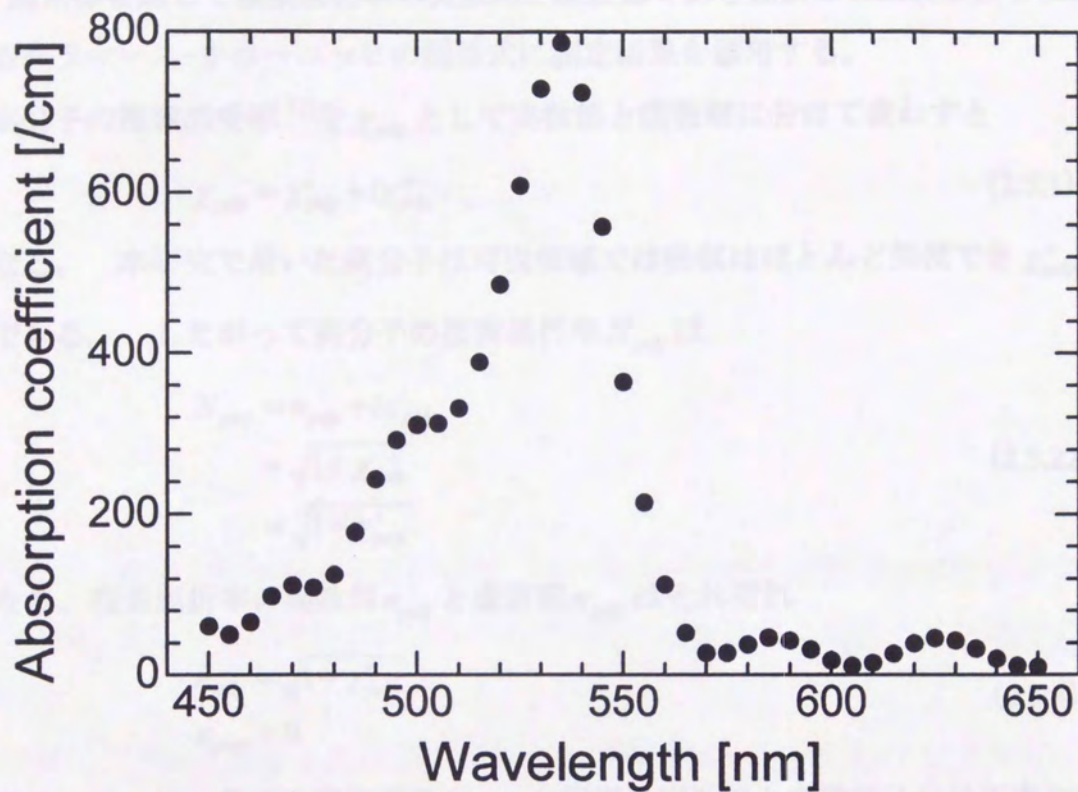


図 2.4.2 EY/APA 薄膜の吸収係数の波長分散特性

§ 2.5 複素屈折率とクラマース-クロニツヒの関係式

本研究では有機色素を分散させた高分子の薄膜を試料として用いた。このような薄膜の屈折率は一般に複素数で表わされ、色素と高分子の間に相互作用がないとすると、薄膜の屈折率は高分子の屈折率と色素の屈折率の重ね合わせで表わすことができる。ここでは、複素屈折率を用いて色素分散薄膜における色素の影響を調べ、因果律を通して複素屈折率の実数部と虚数部である屈折率と消衰係数を関連付けるクラマース-クロニツヒの関係式に測定結果を適用する。

高分子の複素感受率¹⁷⁾を χ_{poly} として実数部と虚数部に分けて表わすと

$$\chi_{poly} = \chi'_{poly} + i\chi''_{poly} \quad (2.5.1)$$

となる。本研究で用いた高分子は可視領域では吸収はほとんど無視でき $\chi''_{poly} = 0$ とできる。したがって高分子の複素屈折率 N_{poly} は

$$\begin{aligned} N_{poly} &= n_{poly} + i\kappa_{poly} \\ &= \sqrt{1 + \chi_{poly}} \\ &= \sqrt{1 + \chi'_{poly}} \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

となり、複素屈折率の実数部 n_{poly} と虚数部 κ_{poly} はそれぞれ

$$\begin{aligned} n_{poly} &= \sqrt{1 + \chi'_{poly}} \\ \kappa_{poly} &= 0 \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

となる。一方、色素の複素感受率 χ_{dye} を同様に実数部と虚数部に分けて表わすと

$$\chi_{dye} = \chi'_{dye} + i\chi''_{dye} \quad (2.5.4)$$

となる。本研究で用いた色素分散薄膜中では色素と高分子は結合などによる相互作用はないと仮定すると、色素と高分子の屈折率の重ね合わせによって色素分散薄膜の屈折率を表わすことができ、色素分散薄膜の複素感受率を χ_{dope} とすると、

$$\begin{aligned} \chi_{dope} &= \chi_{poly} + \chi_{dye} \\ &= \chi'_{poly} + \chi'_{dye} + i\chi''_{dye} \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

となり、色素分散薄膜の複素屈折率 N_{dope} は

$$\begin{aligned}
N_{dope} &= n_{dope} + i\kappa_{dope} \\
&= \sqrt{1 + \chi_{dope}} \\
&= \sqrt{1 + \chi'_{poly} + \chi'_{dye} + i\chi''_{dye}}
\end{aligned}
\tag{2.5.6}$$

となる。ここで色素濃度が十分に小さいとすると

$$\begin{aligned}
1 + \chi'_{poly} + \chi'_{dye} &\gg \chi''_{dye} \\
1 + \chi'_{poly} &\gg \chi'_{dye}
\end{aligned}
\tag{2.5.7}$$

となるので(2.5.5)式は

$$\begin{aligned}
N_{dope} &= n_{dope} + i\kappa_{dope} \\
&= n_{poly} + \frac{\chi'_{dye}}{2n_{poly}} + i\frac{\chi''_{dye}}{2n_{poly}}
\end{aligned}
\tag{2.5.8}$$

となる。よって

$$\begin{aligned}
n_{dope} - n_{poly} &= \frac{\chi'_{dye}}{2n_{poly}} \\
\kappa_{dope} &= \frac{\chi''_{dye}}{2n_{poly}}
\end{aligned}
\tag{2.5.9}$$

が得られ、色素分散薄膜と色素を分散しない高分子薄膜の屈折率差が複素感受率の実数部を、色素分散薄膜の消衰係数が複素感受率の虚数部にそれぞれ対応することがわかる。

複素屈折率の実数部と虚数部の屈折率と消衰係数は互いに独立な関係にあるのではなく、因果律によって互いに表わすことのできるクラマース-クローニツヒの関係式³⁾で関係付けられる。それぞれの周波数依存を考慮して複素屈折率を $N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ と表わすとクラマース-クローニツヒの関係式は

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \kappa(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{2.5.9}$$

$$\kappa(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{2.5.10}$$

ここで P は積分が極値を持つことを示している。これらの式の中で $n(\omega) - 1$ は色素を分散した薄膜と分散しない薄膜との屈折率差に対応し、 $\kappa(\omega)$ は吸収係数から直接得られる。(2.5.10)式を波長に関する関数に書き直すと

$$n(\lambda)-1=\frac{2}{\pi}P\int_0^{\infty}\frac{\kappa(\lambda')}{\lambda'(\lambda^2-\lambda'^2)}d\lambda' \quad (2.5.11)$$

となる。ここで積分が波長 λ_1 から λ_m までの m 個の λ_i の範囲で行われ、対応する消衰係数 $\kappa(\lambda_i)$ が $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \dots, \kappa_i, \dots, \kappa_m$ とし、 λ_1 から λ_m の外側では $\kappa(\lambda_i)$ は 0 であるとする。この結果(2.5.11)式は

$$n(\lambda_i)-1=\frac{2}{\pi}P\int_{\lambda_1}^{\lambda_m}\frac{\kappa(\lambda)}{\lambda(\lambda_i^2-\lambda^2)}d\lambda \quad (2.5.4)$$

となり $\lambda=\lambda_i$ で積分は発散し、計算が困難になる。そこでマクローリンの公式¹⁸⁾を用いて数値計算を行った。この計算で波長 λ_i に対応する屈折率 $n(\lambda_i)$ は $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_m$ となり

$$n_i=\frac{1}{\pi}\times 2h\times\left(\sum_j'f_j\right) \quad (2.5.13)$$

$$f_j=\kappa_j\left(\frac{2}{\lambda_j}-\frac{1}{\lambda_j-\lambda_i}-\frac{1}{\lambda_j+\lambda_i}\right)$$

が得られる。ここで \sum_j' は i が偶数ならば $j=1, 3, 5, \dots, i-1, i+1, \dots$ となり、 i が奇数ならば $j=2, 4, 6, \dots, i-1, i+1, \dots$ となり、特異点を考慮することができる。(2.5.13)式に § 2.4 節の吸収係数の波長分散特性から得られた $\kappa(\lambda)$ を代入することで $n(\lambda)-1$ が得られ、これを PMMA および APA を用いた薄膜それぞれに関して図 2.5.1 と図 2.5.2 の中に実線で示した。§ 2.3 節で得られた色素を分散した薄膜と分散しない薄膜の屈折率をそれぞれの波長で差を取りその最大値と最小値をグラフにエラーバーとしてプロットした。その結果、APA を用いた薄膜に関しては両者は良く一致しているが、PMMA を用いた薄膜では定性的には一致しているが、理論では吸収の中心付近で符号が反転しているので、屈折率差から得られる測定値が全体的に約 3×10^{-4} ほど大きな値の方へシフトしている。この理由は明らかではないが、基板の屈折率の測定時に誤差が含まれ、これが薄膜の屈折率の影響を及ぼしたこと(実際に PMMA 薄膜に用いた基板の屈折率分散曲線は他の基板のものとは大きく異なっていた)、気泡の混入などの作成時に起きた薄膜の不均一さなどが影響を及ぼしたなどが考えられる。

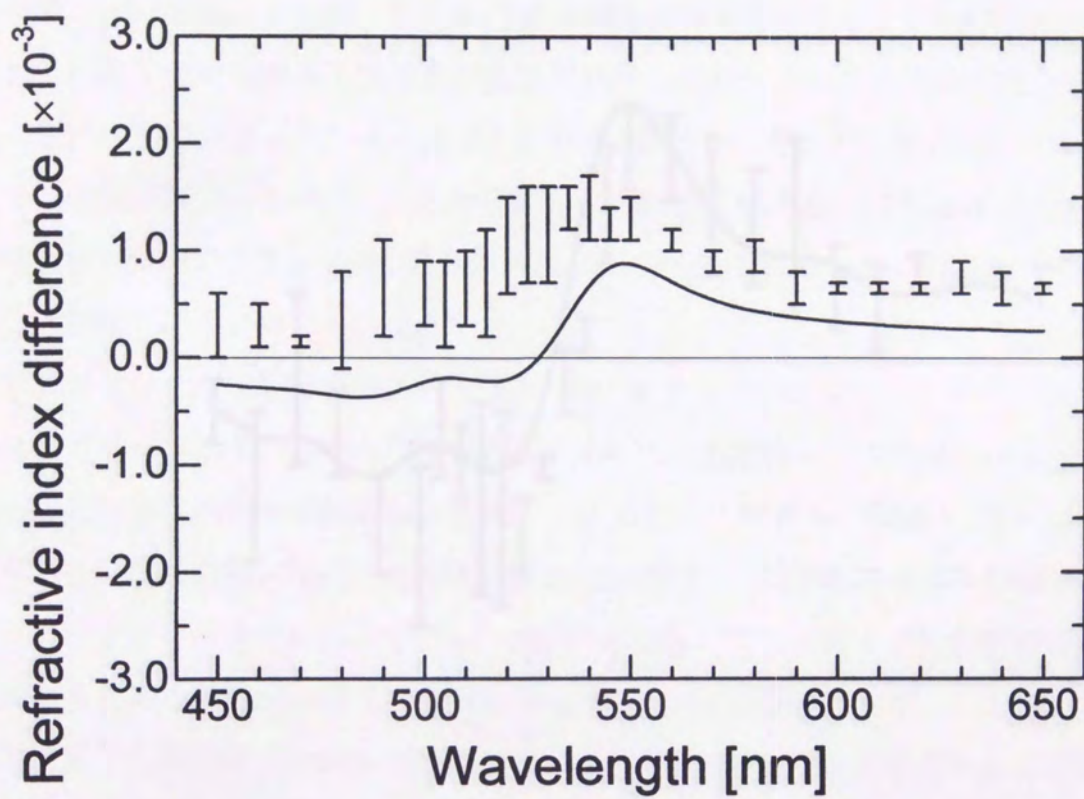


図 2.5.1 EY/PMMA 薄膜と PMMA 薄膜の屈折率差とクラマース-クローニツヒの関係式から得られた結果の比較

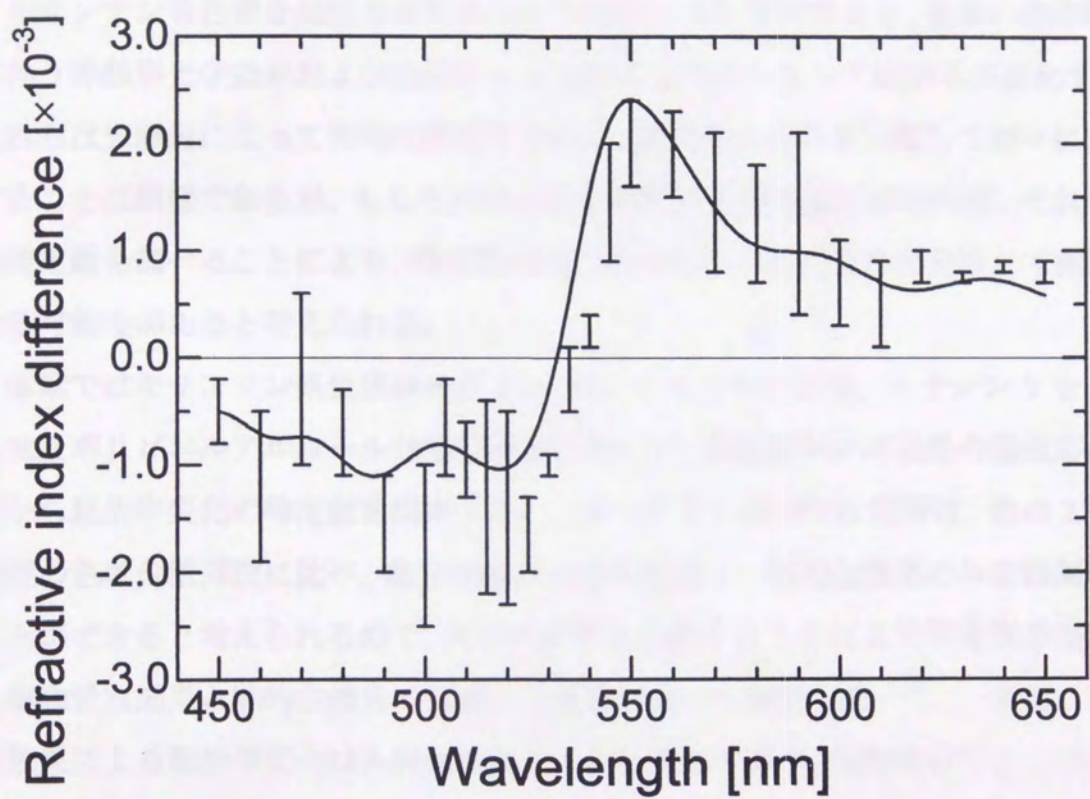


図 2.5.2 EY/APA 薄膜と APA 薄膜の屈折率差とクラマース-クローニツヒの関係式から得られた結果の比較

第3章 光照射による屈折率変化

キサンテン系色素を分散させた高分子の薄膜に光を照射すると、色素の飽和吸収に伴う非線形光学効果および光照射による熱的な効果によって屈折率が変化する。これらは光照射によって同時に発生するため、直接それぞれを分離して個々に測定することは困難であるが、もしそれらの変化の時間応答に違いがあれば、それぞれの時定数を調べることにより、時定数の違いからそれぞれの効果を分離して測定できる可能性があると考えられる。

本章ではキサンテン系色素ローダミン 6G、エリスロシン B、エオシン Y を分散させたポリビニルアルコール (PVA) 薄膜において、光誘起レンズ効果の過渡応答特性から屈折率変化の時定数を測定する。ローダミン 6G/PVA 薄膜は、他の 2 つの薄膜の色素分散薄膜に比べ、飽和強度がはるかに高く、熱的な効果のみを観測することができると考えられるので、両者の結果を比較することにより時定数の違いから飽和吸収効果と熱的な効果の分離の可能性について検討した^{1,2)}。また、熱的な効果による屈折率変化は入射光強度とともに増加するが、飽和吸収による屈折率変化は飽和強度を越えた後は飽和する傾向を示すものと考えられる。そこで飽和強度よりも弱いポンプ光照射による非線形透過率の変化において熱的な屈折率変化について考察し、両者の効果の分離の可能性について検討した。

§ 3.1 色素分散薄膜の飽和吸収

ここではまず色素の飽和吸収³⁾について述べる。色素のエネルギー準位を簡単のため励起状態からの吸収⁴⁾は無視して、図 3.1.1 のような 3 準位で表わす。基底 1 重項準位 1 にある色素分子に準位 1-2 間のエネルギー差に相当する周波数を持つ光が入射すると、色素分子は光を吸収して励起 1 重項準位 2 へ遷移した後、一

部は蛍光などにより準位 1 に遷移し、残りは項間交差により励起三重項準位 3 へ遷移する。励起準位 3 からは燐光などにより基底準位 1 に遷移するが、準位 3 の寿命(燐光寿命)が長い場合、入射光強度の増加とともに比較的低い入射光強度で準位 3 の占有確率が無視できなくなるとともに、準位 1 の占有確率が減少する。その結果、準位 1-2 間の吸収が入射光強度の増加とともに減少し、透過率が増加する。このような現象を飽和吸収という。入射光強度を I 、その角周波数 ω 、準位 1 から準位 2 への吸収断面積を σ とすると電気双極子の相互作用の遷移率 W は

$$W = \frac{\sigma I}{\hbar \omega} \quad (3.1.1)$$

で表わされる。 τ_f を蛍光寿命、 τ を燐光寿命とし、 γ を項間交差の遷移率とし、 γ と $1/\tau_f$ は $1/\tau$ と W よりも十分大きいとする⁵⁾(高速 3 準位系)。

i 番目のエネルギー準位の分布密度を ρ_i とすると、分布密度のレート方程式³⁾は

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -W(\rho_1 - \rho_2) + \rho_2/\tau_f + \rho_3/\tau \\ \dot{\rho}_2 &= W(\rho_1 - \rho_2) - \rho_2(\gamma + 1/\tau_f) \\ \dot{\rho}_3 &= \rho_2\gamma - \rho_3/\tau \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

と与えられ、 $\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 1$ である。 $\rho = \rho_1 - \rho_2$ と定義すると定常状態($\dot{\rho}_i = 0$)における ρ の値 ρ_s は

$$\rho_s = \frac{1}{1 + W \frac{2 + \gamma\tau}{\gamma + 1/\tau_f}} = \frac{1}{1 + \frac{Wq(2 + \gamma\tau)}{\gamma}} \quad (3.1.3)$$

となり、ここで

$$q = \frac{\gamma}{\gamma + 1/\tau_f} \quad (3.1.4)$$

は三重項収率とよばれ、三重項状態の量子収率を表わす。 $\gamma, 1/\tau_f \gg 1/\tau$ であるから (3.1.1) 式を用いると

$$\rho_s = \frac{1}{1 + \frac{\sigma q \tau}{\hbar \omega} I} = \frac{1}{1 + I/I_s} \quad (3.1.5)$$

となる。ここで

$$I_s = \frac{\hbar\omega}{\sigma q \tau} \quad (3.1.6)$$

は飽和強度と呼ばれ、飽和吸収効果における非線形透過率特性を特徴づける最も重要なパラメータであり、定常状態の非線形吸収係数 α が弱い強度での吸収係数 α_0 の 1/2 になる入射光強度である。(3.1.5)式を用いると入射光強度に依存する媒質の吸収係数 α は

$$\alpha = \alpha_0 \rho_s = \frac{\alpha_0}{1+S}, \quad \alpha_0 = \sigma N \quad (3.1.7)$$

N は単位体積当たりの色素分子の個数である。(3.1.5)式から各エネルギー準位における分布密度を考えると

$$\rho_1 = \frac{1}{1+I/I_s}, \quad \rho_2 \approx 0, \quad \rho_3 = \frac{I/I_s}{1+I/I_s} \quad (3.1.8)$$

で与えられる。この式を(3.1.2)式に代入すると

$$\dot{\rho}_1 = \dot{\rho} = -W\rho + (1-\rho)/\tau \quad (3.1.9)$$

となり時間 0 以降では入射光強度は一定で、また初期条件 $t=0$ で $\rho=1$ を用いると(3.1.7)式は

$$\rho(t) = \rho_s \left[1 + (I/I_s) e^{-(1+I/I_s)t/\tau} \right] \quad (3.1.10)$$

となる。

薄膜が光学的に厚い場合、光強度は薄膜内への深さの関数として考えられる。定常状態を考えて、薄膜の厚さ方向の位置を z とすると(3.1.7)式より

$$\frac{dI(z)}{dz} = -I(z) \left[\frac{\alpha_0}{1+I(z)/I_s} \right] \quad (3.1.11)$$

が得られ、薄膜への入射光強度を $I(0) = I_0$ とすると

$$\alpha_0 z = \ln(I_0/I_s) + [I_0 - I(z)]/I_s \quad (3.1.12)$$

が得られる。薄膜の厚さを L 、飽和吸収が起こらないような弱い強度での透過率を $T_0 = \exp(-\alpha_0 L)$ とすると(3.1.12)式は

$$\ln(T_0/T) + (I_0/I_s)(1-T) = 0 \quad (3.1.13)$$

となり、 T は入射光強度が I_0 のときの定常状態における非線形透過率である。この T の時間応答は(3.1.10)式から得られ、その時定数は

$$t_r = \frac{\tau}{1 + I/I_s} \quad (3.1.14)$$

によって支配される。したがって、入射光遮断後における吸収係数の回復時間は
 蛍光寿命 τ となる。



図3.1.1 四能級レーザー系
 0は基底状態、1は励起状態、2は上励起状態、3はメタ安定状態
 pは励起、sは自発放射、eは誘起放射

3.1.1 励起状態と基底状態による状態準位化

ヤマトラン色素の励起状態において、励起状態による状態準位化は、励起状態によるものと基底状態によるものとで異なる。この2状態の準位化の差が、励起状態の寿命について、それぞれ異なる形で表わされる。励起状態の寿命は、励起状態の準位化の差に比例する。

3.1.1 励起状態による状態準位化

図 3.1.1 は、色素の3準位エネルギーモデルを示している。このモデルは、励起状態の準位化の差が、励起状態の寿命について、それぞれ異なる形で表わされることを示している。励起状態の寿命は、励起状態の準位化の差に比例する。

図 3.1.1 は、色素の3準位エネルギーモデルを示している。このモデルは、励起状態の準位化の差が、励起状態の寿命について、それぞれ異なる形で表わされることを示している。励起状態の寿命は、励起状態の準位化の差に比例する。

図 3.1.1 色素の3準位エネルギーモデル

W は吸収による遷移率、 γ は項間交差の遷移率

τ_f は蛍光寿命、 τ は燐光寿命

§ 3.2 飽和吸収と熱的な効果による屈折率変化

キサンテン系色素分散薄膜において光照射による屈折率変化には、飽和吸収によるものと熱的な効果によるものとが考えられる。ここでは後の考察のために両者の特性について、それぞれ § 3.1 節で述べた飽和吸収効果の理論特性および熱拡散方程式を基礎に簡単に述べる。

3.2.1 飽和吸収による屈折率変化

§ 3.1 節で述べたように、飽和吸収が起こると色素による吸収が入射光強度に依存して減少する³⁾。図 3.2.1 に飽和吸収による消衰係数(a)および屈折率(b)の変化の分散特性を模式的に表わす。図中の実線は十分に弱い入射光強度での分散特性を、破線は強い入射光強度により飽和吸収が生じた後での分散特性を表わす。図のように飽和吸収によって起こる屈折率変化の符号は異常分散領域を通して異なることが分かる。この場合、光照射による屈折率変化の過渡応答の時定数は入射光強度に依存し、(3.1.14)式によって表わされる。

3.2.2 熱的な効果による屈折率変化

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)やポリビニルアルコール(PVA)などの高分子は温度の変化に伴い屈折率も変化する⁶⁾。キサンテン系色素分散薄膜に光が照射されると、図 3.1.1 に示した種々の緩和過程において発生する熱によりレーザービームの強度分布に応じて薄膜の温度が上昇し、熱膨張などにより屈折率が変化する^{7,8)}。レーザービームの進行方向を z 、半径方向を r とする円筒座標系を考えると、室温での屈折率が n_0 である薄膜がレーザービーム照射によって $\delta T(r, z, t)$ だけ温度が上昇したとすると、その時の屈折率は⁷⁾

$$n(r, z, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \delta T(r, z, t) \quad (3.2.1)$$

となり、 dn/dT は屈折率の温度係数である。熱の対流を無視すると、温度上昇は熱拡散方程式⁷⁾によって表わすことができる。

$$\frac{k}{\rho c_p} \frac{\partial (\delta T)}{\partial t} = \frac{Q(r, z, t)}{k} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial (\delta T)}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2 (\delta T)}{\partial z^2} \quad (3.2.2)$$

ただし、 k は薄膜の熱伝導率、 ρ は密度、 c_p は比熱である。試料の吸収係数を α_0 、照射ビームパワーを P_0 、薄膜は十分薄いのでビーム半径は薄膜内では ω で一定と

し、また発熱は光照射後瞬時に起こり吸収されたエネルギーはすべて熱に変換されるとするとレーザービームによる熱源 $Q(r, z, t)$ は

$$Q(r, z, t) \approx Q(r, z) \approx \frac{0.48\alpha_0 P_0}{\pi\omega^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) \exp(-\alpha_0 z) \quad (3.2.3)$$

となる。本研究で用いた試料は膜厚 L の薄膜が基板(ガラス)と空気に挟まれているので、基板の熱伝導率は薄膜よりも十分大きいとしてその境界では $\delta T=0$ 、空気中への熱放散はないと仮定してその境界では $\partial(\delta T)/\partial z=0$ として(3.2.2)式に(3.2.3)式を代入して解くと、

$$\delta T(r, z, t) = \frac{0.96\alpha_0 P_0}{k\omega^2 L^2} J_0\left(\frac{2.4r}{\omega}\right) \sum_{m=1}^{\infty} G_m(t) \cos\left[\frac{(2m-1)\pi}{2L} z\right] \quad (3.2.4)$$

$$G_m(t) = \frac{(-1)^{m+1} \left(m - \frac{1}{2}\right) - \frac{\alpha_0 L}{\pi} e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0^2 + \left[\frac{(2m-1)\pi}{2L}\right]^2} \frac{1 - e^{-t/t_{cm}}}{\left(\frac{2.4}{\omega}\right)^2 + \left[\frac{(2m-1)\pi}{2L}\right]^2} \quad (3.2.5)$$

$$1/t_{cm} = \frac{k}{\rho c_p} \left[\left(\frac{2.4}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{2L}\right)^2 \right] \quad (3.2.6)$$

が得られる。ここで $m>1$ の効果は十分小さくなると仮定すると温度上昇の時定数 t_c は

$$t_c = \frac{\rho c_p}{k \left[\left(\frac{2.4}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{2L}\right)^2 \right]} \quad (3.2.7)$$

となり、時定数はビーム半径 ω とで膜厚 L で決定される。

(3.2.4)式と(3.2.5)式および(3.2.6)式を(3.2.1)式に代入すると、レーザービーム照射による薄膜の屈折率変化は

$$n(r, z, t) = n_0 - \frac{1.38\alpha_0 P_0 r^2}{k\omega^4 L^2} \frac{dn}{dT} \sum_{m=1}^{\infty} G_m(t) \cos\left[\frac{(2m-1)\pi}{2L} z\right] \quad (3.2.8)$$

となり、

$$n(r, z, t) = n_0 - \frac{n_2(z, t)}{2} r^2 \quad (3.2.9)$$

と定義すると

$$n_2(z, t) = \frac{2.76\alpha_0 P_0}{k\omega^4 L^2} \frac{dn}{dT} \sum_{m=1}^{\infty} G_m(t) \cos\left[\frac{(2m-1)\pi}{2L} z\right] \quad (3.2.10)$$

が得られる。

$$\frac{1}{f_{th}} = \int_0^L \frac{n_2(z, t)}{n_0} dz \quad (3.2.11)$$

によってレーザービームを照射することによって起こる屈折率変化から近似的に得られるレンズの焦点距離 f_{th} を見積もることができ

$$\frac{1}{f_{th}} = \frac{2.76\alpha_0 P_0}{n_0 k\omega^4 L^2} \frac{dn}{dT} \sum_{m=1}^{\infty} G_m(t) \frac{2L(-1)^{m+1}}{(2m-1)\pi} \quad (3.2.12)$$

となり、(3.2.5) 式の $G_m(t)$ の形から (3.2.12) 式の級数は直ちに収束するので $m=1$ のみを考えると、 $\alpha^2 \ll (\pi/2L)^2$ とすると

$$f_{th} = \frac{n_0 k\omega^4 \pi^3}{5.5\alpha_0 L P_0 \frac{dn}{dT} \left(2 - \frac{4\alpha_0 L}{\pi} e^{-\alpha_0 L}\right) \left(1 - e^{-t/t_c}\right)} \left\{ \left(\frac{2.4}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{2L}\right)^2 \right\} \quad (3.2.13)$$

が得られる。

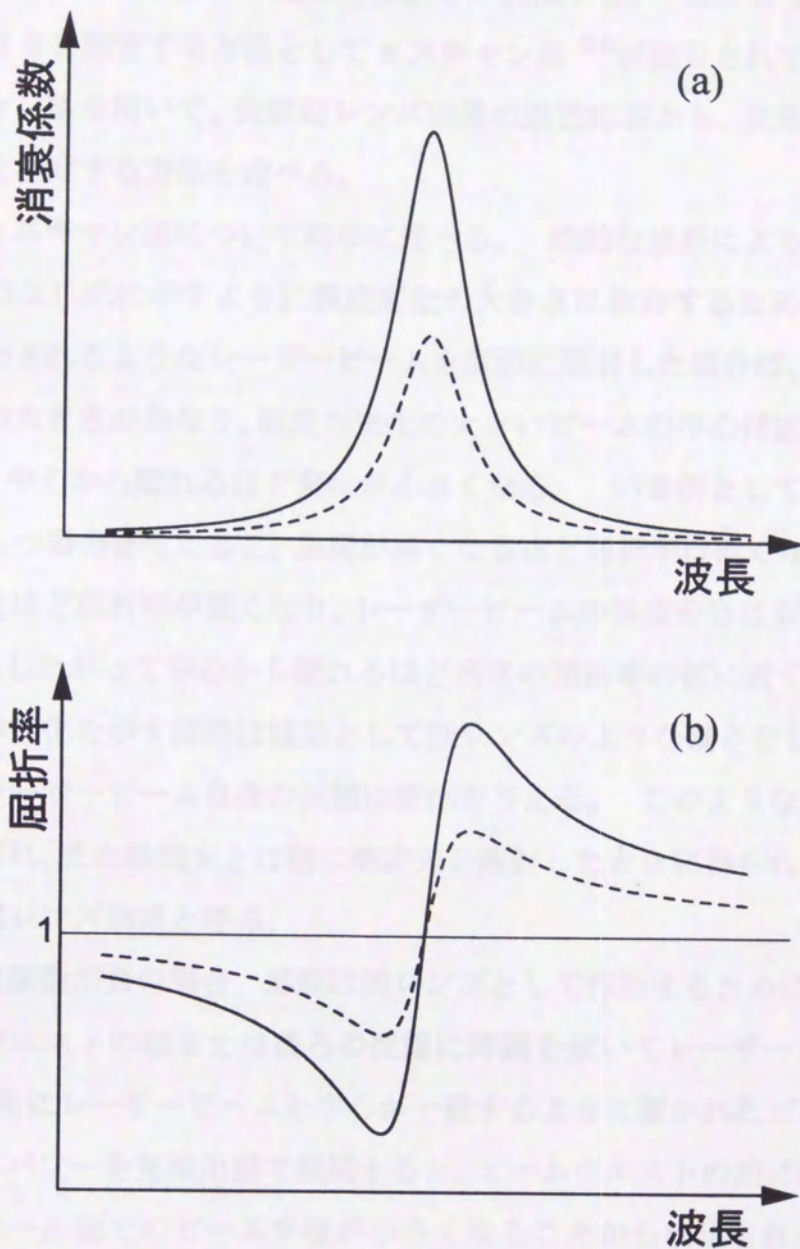


図 3.2.1 飽和吸収効果による消衰係数(a)と屈折率(b)の変化の分散特性の模式図

§ 3.3 光照射による屈折率変化の測定法

§ 3.2 節で述べたように、薄膜光導波路にレーザービームを照射すると、熱的な効果によってビームの強度分布に応じて屈折率が変化する。このような屈折率変化の符号と大きさを測定する方法として z スキャン法^{7,8)}が注目されている。ここでは z スキャン法を用いて、光誘起レンズ効果の過渡応答から、光照射の屈折率変化の時定数を測定する方法を述べる。

まず最初に z スキャン法について簡単に述べる。熱的な効果による屈折率変化の大きさは、(3.2.1)式に示すように温度変化の大きさに依存するために、熱源が(3.2.3)式で表わされるようなレーザービームを薄膜に照射した場合は、場所によって屈折率変化の大きさが異なり、温度の変化の大きいビームの中心付近が最も変化が大きくなり、中心から離れるほど変化が小さくなる。いま例として負の屈折率の温度係数をもつ場合を考えると、温度が高くなるほど屈折率は低くなるので、ビームの中心付近ほど屈折率が低くなり、レーザービームの強度分布はガウス型であるから、それにしたがって中心から離れるほど通常の屈折率の値に近くなる。このような屈折率変化を示す薄膜は結果として凹レンズのような働きをし、屈折率変化を励起したレーザービーム自身の伝搬に変化を与える。このような効果は自己収束効果と呼ばれ、また励起光とは別に測定光を照射したときに得られる効果を本研究では光誘起レンズ効果と呼ぶ。

屈折率の温度係数が負の場合、薄膜は凹レンズとして作用するために図 3.3.1 のようにビームウエストの前または後ろの位置に薄膜を置いてレーザービームを照射し、離れた場所にレーザービームと中心が一致するように置かれたピンホールを通過するビームパワーを光検出器で観測すると、ビームウエストの前に薄膜を置いた場合はピンホール面でのビーム半径が小さくなることから検出されるビームパワーは増加し(図 3.3.1(a))、ビームウエストの後ろに薄膜を置いた場合はピンホール面でのビーム半径が大きくなることから検出される減少する(図 3.3.1(b))。これをビームウエストを基準に $-z$ から $+z$ まで薄膜を移動させてその時のビームパワーを測定し、薄膜がないときにピンホールを通過するビームパワーを基準とすることで規格化透過率を求め、横軸を薄膜の位置 z 、縦軸を規格化透過率として模式的にグラフに示すと図 3.3.2 の実線のようにになる。このときに曲線の極大値と極小

値の差を ΔT とすると、ビームウエストにおける屈折率変化 Δn は

$$\Delta n = \frac{\Delta T \lambda}{0.812 \pi L} \quad (3.3.1)$$

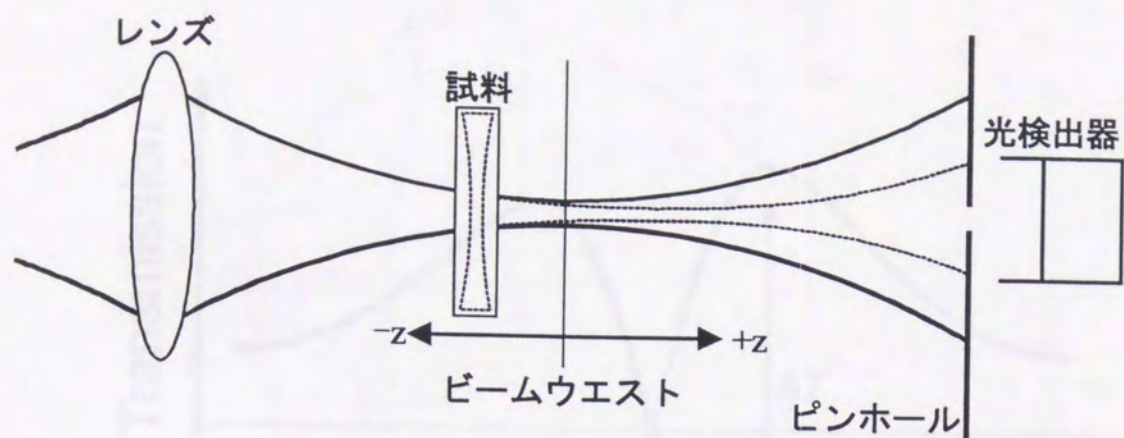
で見積もることができる。なお、屈折率変化の温度係数が正の場合は光照射によって薄膜は凸レンズとして作用するので、薄膜の位置による規格化透過率の変化は温度係数が負の場合とは反対になり図 3.3.2 の破線のようにになる。このように z スキャン法は試料の位置による規格化透過率の変化から、ビームウエストでの屈折率変化の大きさおよび符号を見積もることができ、近年この方法を用いた研究が盛んに行われている⁹⁻¹¹⁾。

(3.2.7)式で示されるように、熱的な効果の時定数は膜厚とレーザービームのビーム半径に依存するので、ビーム半径に対する依存性も調べるために z スキャン法を用いて測定を行い、透過光の全ビームパワーとともにピンホールを通したビーム中心付近のパワー(以下ピンホール出力と呼ぶ)の過渡応答を測定する。色素分散薄膜などの吸収帯波長におけるピンホール出力では光誘起レンズ効果によるものより、飽和吸収による全ビームパワーの変化の影響が大きくなるので、飽和吸収による出力変化を押さえるため、ポンプ光とプローブ光の波長を変えたポンプ-プローブ z スキャン法¹²⁻¹⁴⁾を用いて測定を行った。試料にはローダミン 6G 分散ポリビニルアルコール (RG/PVA) 薄膜、エリスロシン B 分散ポリビニルアルコール (EB/PVA) 薄膜、エオシン Y 分散ポリビニルアルコール (EY/PVA) 薄膜を用いた。ポンプ光としては色素が強い吸収を示す波長 514.5nm の Ar イオンレーザー光を、プローブ光としては色素の吸収がほとんど起こらない波長 632.8nm の He-Ne レーザー光を使用した。

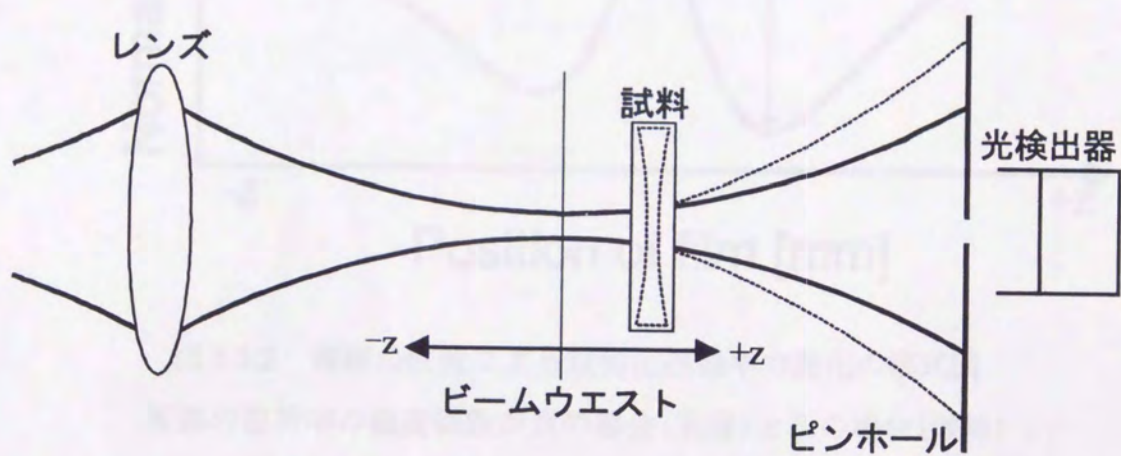
測定系を図 3.3.3 に示す。薄膜にレンズ L1 を通してプローブ光を照射し、さらに光軸およびビームウエストが一致するように調整されたポンプ光を同様に L1 を通して照射する。プローブ光自身はほとんど吸収されずに試料を通過するが、強い吸収を示すポンプ光を照射することにより薄膜内にポンプ光ビームの強度分布に応じた屈折率分布が形成され、これがレンズの作用をし、プローブ光のピンホール面でのビーム半径を変化させる。プローブ光はレンズが形成されるのと同じ時間応答で変化を受けるので、干渉フィルター F を用いてポンプ光を除去した後、フ

フォトダイオード PD1 によりピンホール PH ($\phi 0.4\text{mm}$) を通してビームの中心付近の強度変化を測定することにより屈折率変化の時間変化を測定することができる。ポンプ光照射後のピンホール出力の変化をポンプ光照射前のピンホール出力で規格化した規格化透過率を求め、横軸に時間、縦軸に規格化透過率の対数をとってグラフをプロットし、傾きを求めることにより時定数を決定した。このとき同時に透過プローブ光をビームスプリッタ BS2 で分け、PD2 により全ビームパワーを測定したが、EB/PVA 薄膜と EY/PVA 薄膜では飽和吸収に伴う励起状態の吸収によって出力が変化した。この変化の時定数は(3.1.14)式のように光強度に依存するので、ガウスビームの強度分布により、厳密には場所により異なるが、これを無視して規格化透過率の比をとることによりピンホール出力の時間変化を補正した。また RG/PVA 薄膜においても原因は明らかではないが全ビームパワーにわずかな変化が見られたので、同様にピンホール出力を補正した。ポンプ光は 10-90% 立ち上がり時間が約 0.5ms のシャッターを用いて 125ms のあいだ照射した。測定はビームウエストを中心に -20mm から +20mm まで 2mm 間隔で薄膜を移動させて行った。図 3.3.2 にビームウエスト付近でのポンプ光(●)とプローブ光(■)のビーム半径の変化とプローブ光を基準としたポンプ光ビームの中心の水平方向(○)と垂直方向(□)のずれを示す。図中の実線および破線はポンプ光およびプローブ光の計算から得られたビーム半径を示す。

実験ではポンプ光のビームウエストにおけるビーム中心の強度を $50\text{W}/\text{cm}^2$ としたが、この強度では使用した RG/PVA 薄膜は飽和吸収を起こさないことが確認された。従って、この薄膜で起こる屈折率変化は熱的な効果のみと考え、飽和吸収による屈折率変化も同時に起こる EB/PVA 薄膜、EY/PVA 薄膜での測定結果と比較した。



(a)



(b)

図 3.3.1 負の屈折率の温度係数をもつ媒質の自己収束効果によるビームの伝搬の変化

薄膜がビームウエストよりも前にある場合(a)と後ろにある場合(b)

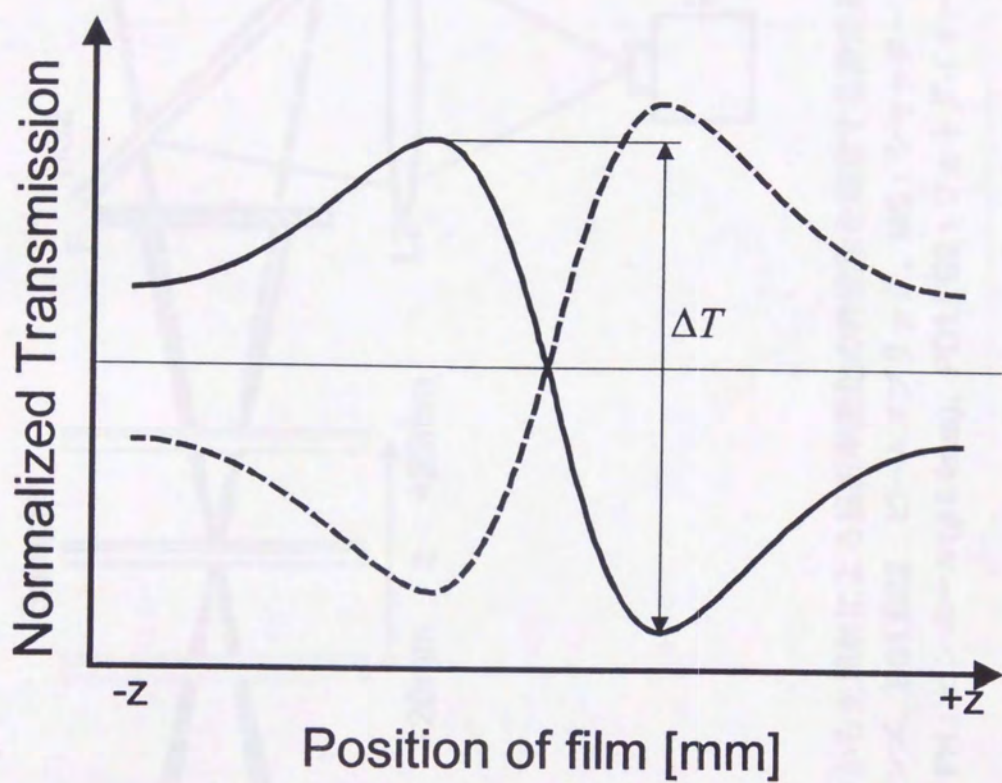


図 3.3.2 薄膜の位置による規格化透過率の変化の模式図
 薄膜の屈折率の温度係数が負の場合(実線)と正の場合(破線)

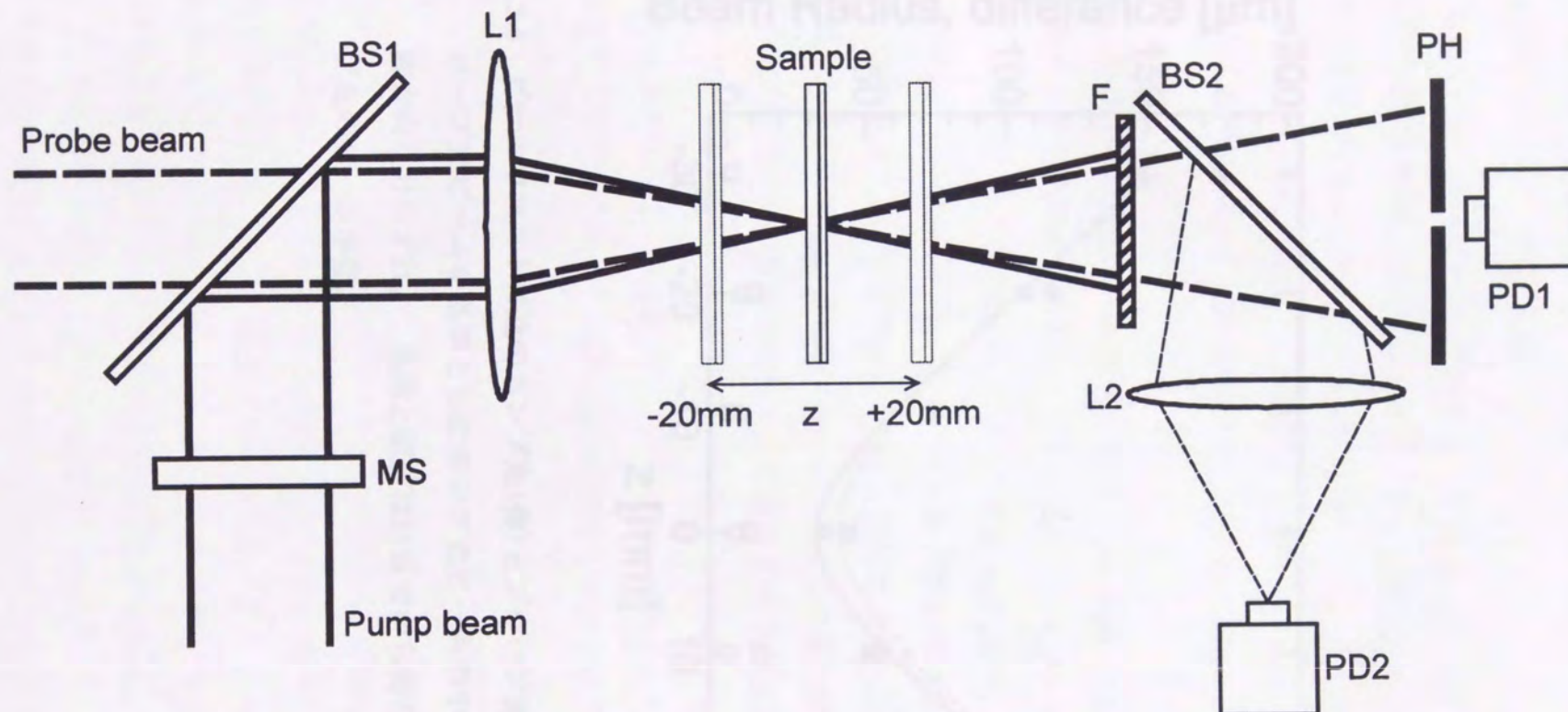


図 3.3.3 光誘起レンズ効果の過渡応答から光照射による屈折率変化の時定数を測定する測定系

L1 : レンズ($f:100\text{mm}$)、L2 : レンズ、BS1,BS2 : ビームスプリッタ、MS : シャッター

F : 干渉フィルター(514.5nm)、PH : ピンホール($\phi 0.4\text{mm}$)、PD1,PD2 : フォトダイオード

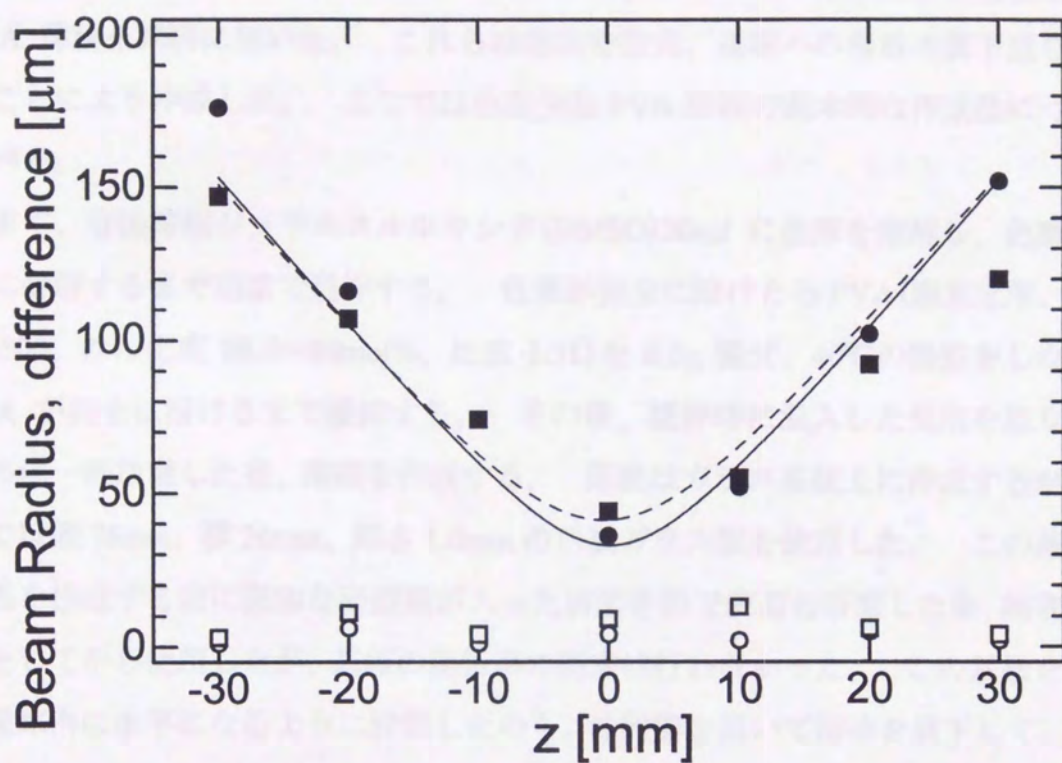


図 3.3.4 ビームウエスト付近のポンプ光(●)とプローブ光(■)のビーム半径とプローブ光ビームを基準としたポンプ光ビームの中心の水平方向(○)と垂直方向(□)のずれ。 実線と破線は計算でから得られたポンプ光とプローブ光のビーム半径。

§ 3.4 色素分散ポリビニルアルコール薄膜の作成

光照射による屈折率変化の測定には $\alpha_0 L$ による応答の変化を見るために、膜厚がほぼ同じで $\alpha_0 L$ が異なる 4 種類のローダミン 6G 分散ポリビニルアルコール (RG/PVA) 薄膜を試料に用いた。また、燐光寿命と飽和強度が異なる 3 種類のキサンテン系色素を用い、膜厚および $\alpha_0 L$ がほぼ同じになるように作成した色素分散 PVA 薄膜を試料に用いた。これらは色素分散量、基板への溶液の滴下量を変えることにより作成した。ここでは色素分散 PVA 薄膜の基本的な作成法について述べる。

まず、有機溶媒ジメチルスルホキシド (DMSO) 30ml に色素を溶解し、色素が完全に溶解するまで室温で攪拌する。色素が完全に溶けたら PVA (関東化学、重合度 500、けん化度 86.5~89mol%、比重 1.31) を 6.0g 混ぜ、40℃の湯煎をしながら PVA が完全に溶けるまで攪拌する。その後、攪拌時に混入した気泡を取り除くために一晩放置した後、薄膜を作成する。薄膜はガラス基板上に作成するが本研究では縦 76mm、横 26mm、厚さ 1.0mm の白板ガラス板を使用した。この基板は薄膜を作成する前に微細な研磨剤が入った歯磨き粉で表面を研磨した後、超音波洗浄をしてから使用したが、基板の屈折率の測定は行わなかった。この基板を恒温恒湿庫内に水平になるように設置したのち、注射器を用いて溶液を滴下して、風および埃を防ぐおおいをかぶせ、40℃湿度制御なしで約 3 日間乾燥させる。乾燥した薄膜はオーブンで PVA のガラス転移温度の近傍の約 80℃で 2 時間アニーリングした後、室温近くまで徐々に温度を下げ、分光光度計で透過率スペクトルを、マイクロメータで膜厚を測定して、湿度 40%の乾燥庫で一晩以上保管した後測定に用いた。色素分散 PVA 薄膜の作成のプロセスを図 3.4.1 に示す。

表 3.4.1 に $\alpha_0 L$ による応答の変化を調べるため用いたローダミン 6G 分散 PVA (RG/PVA) 薄膜の、それぞれの薄膜についてのローダミン 6G の分散量、高分子の溶解量、乾燥した試料中には PVA と色素しかないと考えたときの色素の分散濃度、基板への滴下量、そして完成した薄膜の膜厚と波長 514.5nm での $\alpha_0 L$ を示す。またそれぞれの薄膜の透過率スペクトルを図 3.4.2 に示す。

燐光寿命と飽和強度の異なる 3 種類のキサンテン系色素を用いたポリビニルアルコール薄膜への光照射による屈折率変化の応答の違いを見るためには、膜厚と

α_0L がほぼ同じローダミン 6G 分散ポリビニルアルコール(RG/PVA)、エリスロシン B 分散ポリビニルアルコール(EB/PVA) 薄膜、エオシン Y 分散ポリビニルアルコール(EY/PVA) 薄膜の 3 種類の色素をそれぞれを分散させた薄膜を作成し測定に用いた。これらの色素分散 PVA 薄膜の各色素分子量、色素分散量、高分子の溶解量、色素の分散濃度、基板への滴下量、そして完成した薄膜の膜厚と波長 514.5nm での α_0L を表 3.4.2 に示す。そしてそれぞれの薄膜の透過率スペクトルを図 3.4.3 に示す。図から、ポンプ光の波長の 514.5nm ではいずれの色素分散薄膜も強い吸収を示すが、プローブ光の波長の 632.8nm ではほとんど吸収をしないことがわかる。

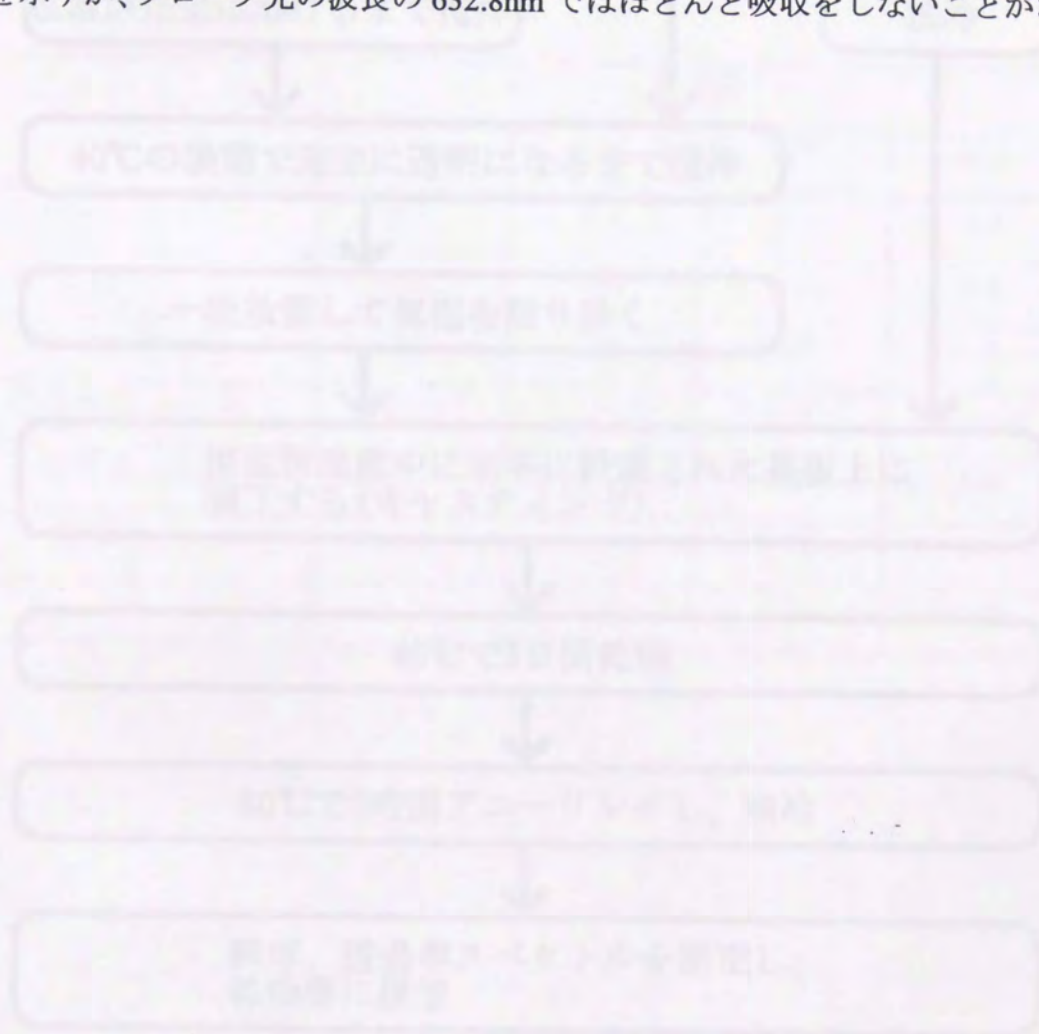


図 3.4.1 色素分散ポリビニルアルコール薄膜の作成

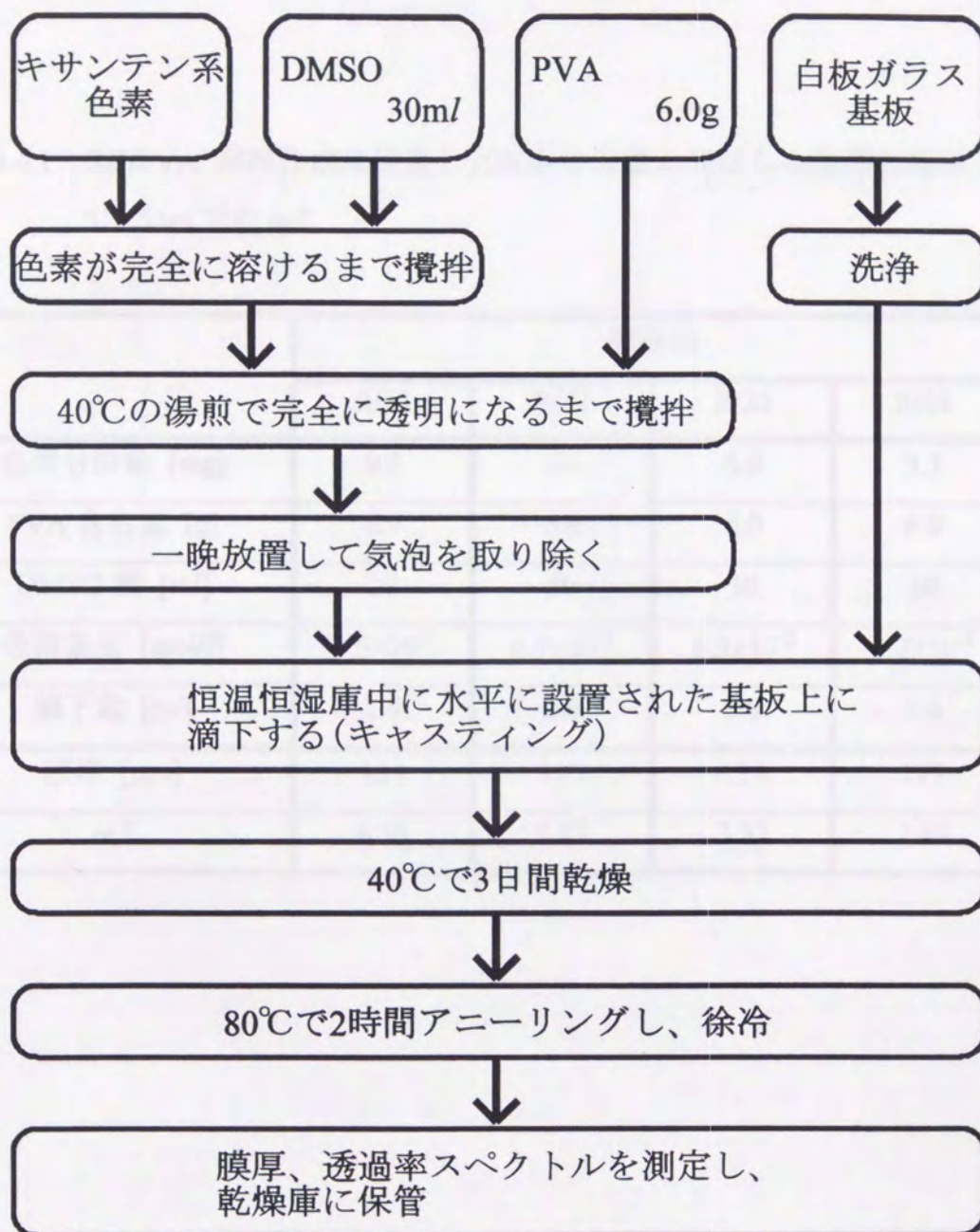


図 3.4.1 色素分散ポリビニルアルコール薄膜の作成法

表 3.4.1 RG/PVA 薄膜作成に使用した材料の分量と完成した薄膜の膜厚と波長
514.5nm での α_0L

	試料名			
	RG1	RG2	RG3	RG4
色素分散量 [mg]	9.9	6.6	6.6	3.3
PVA 含有量 [g]	6.0	6.0	6.0	6.0
DMSO 量 [m]	30	30	30	30
色素濃度 [mol/l]	9.5×10^{-2}	6.3×10^{-2}	6.3×10^{-2}	3.2×10^{-2}
滴下量 [m]	2.0	2.0	3.0	3.0
膜厚 [μm]	135	135	137	137
α_0L	4.56	3.87	3.37	1.49

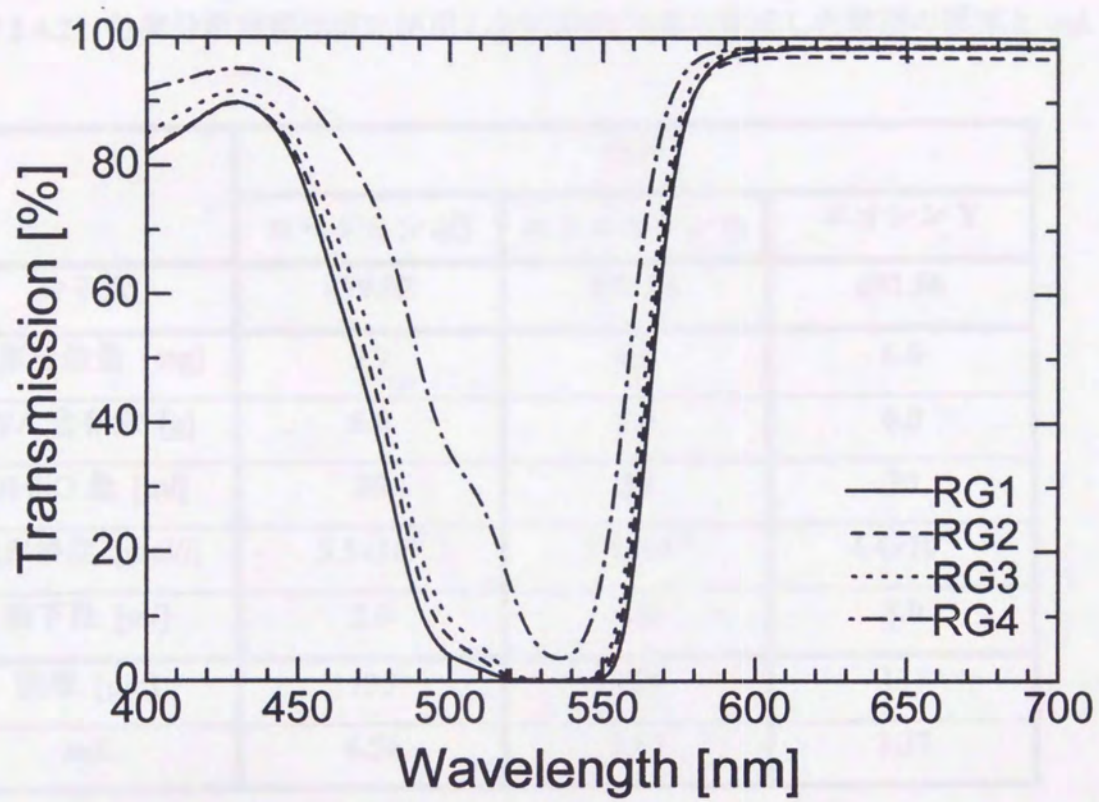


図 3.4.2 R6G/PVA 薄膜の透過率スペクトル

表 3.4.2 色素分散薄膜作成に使用した材料の分量と完成した薄膜の膜厚と α_0L

	色素		
	ローダミン 6G	エリスロシン B	エオシン Y
分子量	479.02	879.86	691.86
色素分散量 [mg]	9.9	6.6	6.6
PVA 含有量 [g]	6.0	6.0	6.0
DMSO 量 [ml]	30	30	30
色素濃度 [mol/l]	9.5×10^{-2}	3.4×10^{-2}	4.4×10^{-2}
滴下量 [ml]	2.0	2.0	3.0
膜厚 [μm]	135	135	137
α_0L	4.56	3.87	3.37

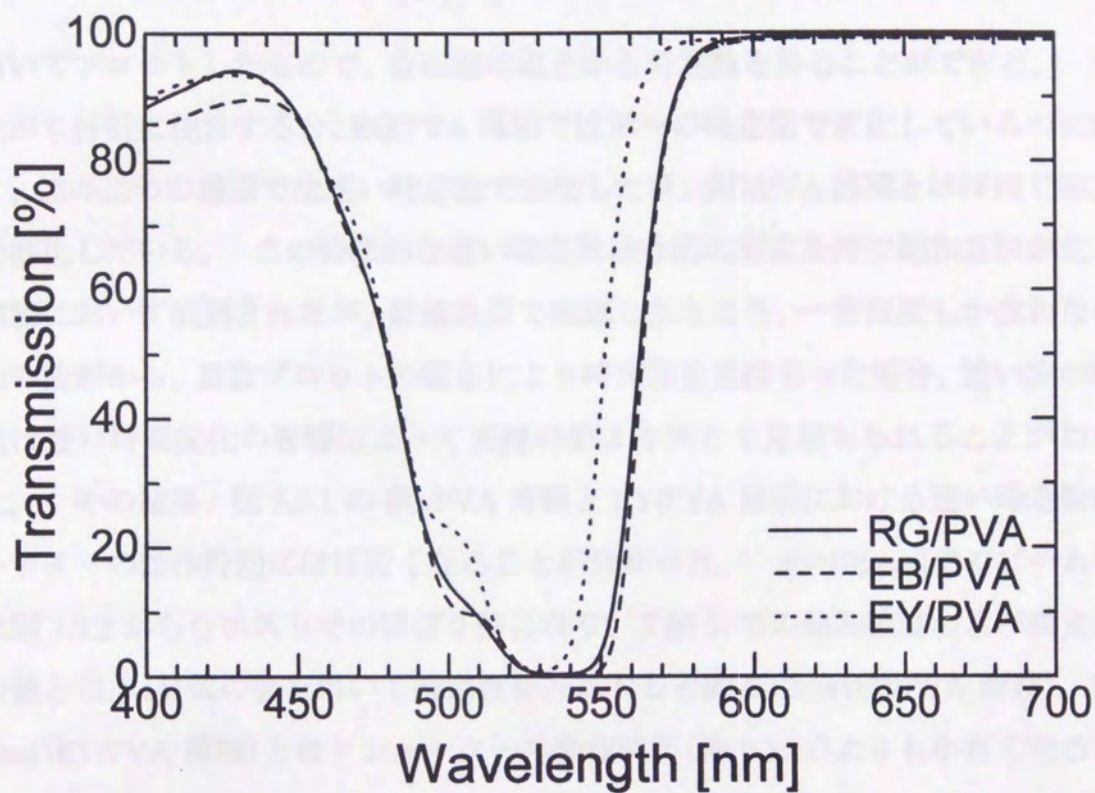


図 3.4.3 色素分散 PVA 薄膜の透過率スペクトル

§ 3.5 飽和吸収と熱的な効果による屈折率変化の時定数

図 3.5.1 に RG/PVA 薄膜(実線)、EB/PVA 薄膜(破線)、EY/PVA 薄膜(点線)の $z=-10[\text{mm}]$ での規格化透過率の過渡応答を示す。この図で縦軸は初期値が 1、定常値 T_s が 0 になるように

$$(\text{縦軸}) = -\log\left(\frac{T(t)-T_s}{1-T_s}\right) \quad (3.5.1)$$

を用いてプロットしたもので、各曲線の傾きから時定数を得ることができる。立ち上がり付近に注目すると、RG/PVA 薄膜では単一の時定数で変化しているのに対して、他の二つの薄膜では速い時定数で変化した後、RG/PVA 薄膜とほぼ同じ時定数で変化している。この特徴的な速い時定数は今回の測定条件で飽和吸収が生じる薄膜において観測されたが、数値計算で確認したところ、一桁程度しか違う二つの波形から、対数プロットの傾きにより時定数を見積もった場合、速い方の時定数は遅い時間変化の影響によって実際の値より大きく見積もられることがわかった。その結果、図 3.5.1 の EB/PVA 薄膜と EY/PVA 薄膜における速い時定数はシャッターの動作時間にほぼ近くなることが分かった。 $z=-10[\text{mm}]$ でのビーム半径は図 3.3.2 からウエストでのほぼ 2 倍になり、文献 5)での飽和強度および燐光寿命の値と(3.1.14)式の値を用いて時定数を計算すると約 0.12ms(EB/PVA 薄膜)、約 0.24ms(EY/PVA 薄膜)となりシャッターの動作時間(約 0.5ms)よりも小さくなることから、この速い時定数は飽和吸収による変化がシャッターの動作時間によって制限されているものと考えられる。しかし、遅い時定数に関しては RG/PVA 薄膜の値とほぼ同じことから、この時定数は熱的な効果によるものと考え測定を行った。

図 3.5.2 に膜厚が約 $140\mu\text{m}$ で $\alpha_0 L$ がそれぞれ 4.56(●)、3.87(■)、3.38(▲)、1.49(×)と異なる 4 つの試料に対する規格化透過率の定常値の測定結果を示す。図において規格化透過率の定常値はビームウエストを中心に値が反転しているが、これは薄膜が凹レンズとして作用したため、薄膜が負の z にあるときにはピンホール面でのビームが狭められ、正の z にあるときにはビームが広げられていることを示している。従って、熱的な効果によって負の屈折率変化が起きていることがわかる。規格化透過率の定常値は $\alpha_0 L$ とともに増加しているが、(3.3.1)式を用いてビームウエストでの屈折率変化を見積もると、それぞれの薄膜について

$\Delta n = 1.36 \times 10^{-4}$ ($\alpha_0 L = 4.56$)、 1.11×10^{-4} ($\alpha_0 L = 3.87$)、 0.97×10^{-4} ($\alpha_0 L = 3.36$)、 0.51×10^{-4} ($\alpha_0 L = 1.49$) が得られる。これは $\alpha_0 L$ の増加により薄膜内に発生する熱が増加するためであるが、色素の発光収率に差があることなどから拡散方程式による理論結果とは単純に比較することはできない。

図 3.5.3 に上の測定で同時に得られた時定数の測定結果を示す。図中の実線は (3.2.7) 式から得られるビーム半径による時定数の変化を試料の位置 z に関して示したものであるが、測定結果とこれを比較するとオーダー的には一致しているがばらつきが大きく、特にビームウエスト付近では大きな差が生じ、ビームウエストに対して非対称になっている。この原因は明らかではないが、傾きの測定における決定誤差が含まれること、特にウエスト付近では規格化透過率自身が小さくなっているために誤差の影響を大きく受けること、規格化透過率の全ビームパワーの変化による補正誤差があることなどが考えられる。また薄膜の温度上昇に伴い弱い強度での透過率が変化することが観測されており、それが規格化透過率の定常値に影響していることも考えられる。

図 3.5.4 に膜厚と $\alpha_0 L$ がほぼ同じ RG/PVA 薄膜 ($L = 126 [\mu\text{m}]$, $\alpha_0 L = 3.09$) (●)、EB/PVA 薄膜 ($L = 123 [\mu\text{m}]$, $\alpha_0 L = 2.54$) (■)、EY/PVA 薄膜 ($L = 131 [\mu\text{m}]$, $\alpha_0 L = 2.70$) (▲) の規格化透過率の測定結果を示す。図において熱的な屈折率変化のみを示す RG/PVA 薄膜と比較して EB/PVA 薄膜および EY/PVA 薄膜では規格化透過率が大きくなっている。これは図 3.5.1 で示したように、EB/PVA 薄膜および EY/PVA 薄膜では飽和吸収によると思われる速い成分があることに加えて、RG/PVA 薄膜に比べて発光収率が低く、熱の発生が大きいためであると考えられる。また、規格化透過率のウエスト付近での反転も同様の振る舞いをしているが、これより飽和吸収による屈折率変化も今回用いたプローブ光波長 (632.8nm) では凹レンズとして作用している、つまり負の屈折率変化をすることがわかった。これは第 2 章でおこなった屈折率分散の測定から予想される結果と一致している。

図 3.5.5 に上の測定と同時に得られる時定数の測定結果を示す。図 3.5.1 で示したように EB/PVA 薄膜と EY/PVA 薄膜では立ち上がりに速い変化があり、その後遅い変化をするのでそれらを分離して遅い時定数のみをプロットした。その結果遅い方の時定数は RG/PVA 薄膜の時定数とほぼ同じであり、熱的な効果によるも

のであると考えられる。

このように適当な条件のもとでは時定数の違いにより熱的な効果と飽和吸収による効果を分離することは可能であると考えられるが、(3.1.14)式から熱的な効果の時定数はビーム半径とともに膜厚にも依存するので $10\mu\text{m}$ 以下の薄膜においては時定数による二つの効果の分離は困難であると考えられる。

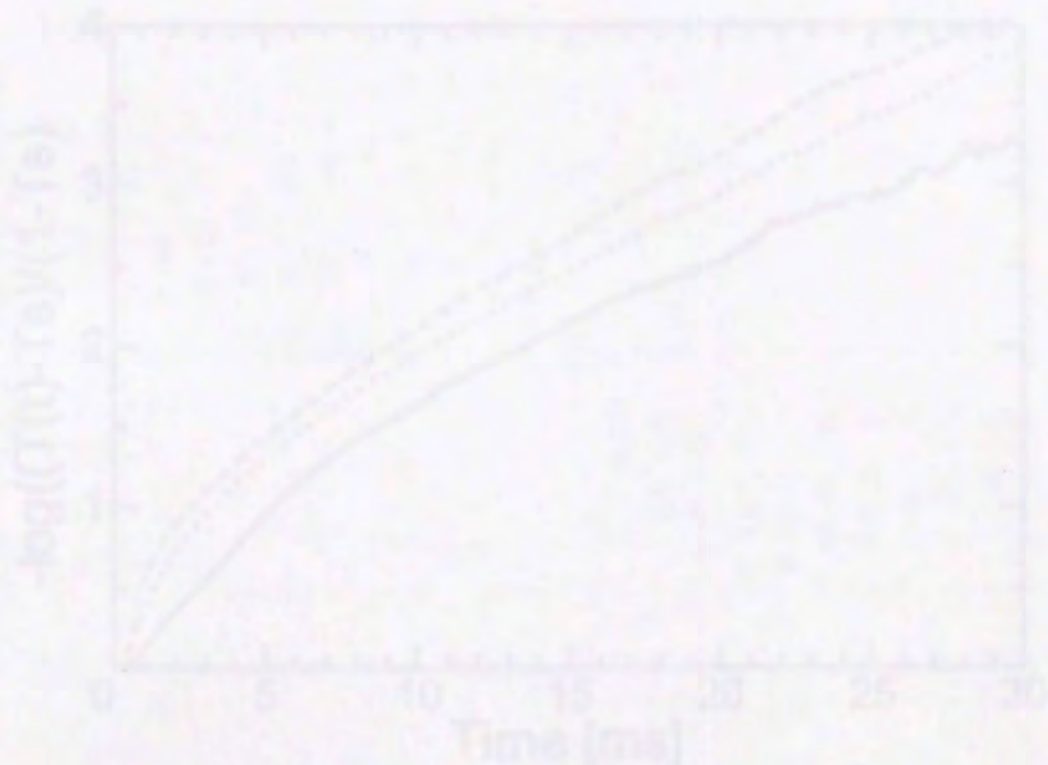


図 3.1.1 0-100% 範囲での 1000nm 波長の赤外線照射による温度上昇の経過を示す。図中の 1 は (3.1.14) 式を用いて計算値から、2 は実験値、3 は (3.1.15) 式を用いて計算値から求めたものである。1 は 1000nm 波長、2 は 1000nm 波長、3 は 1000nm 波長。

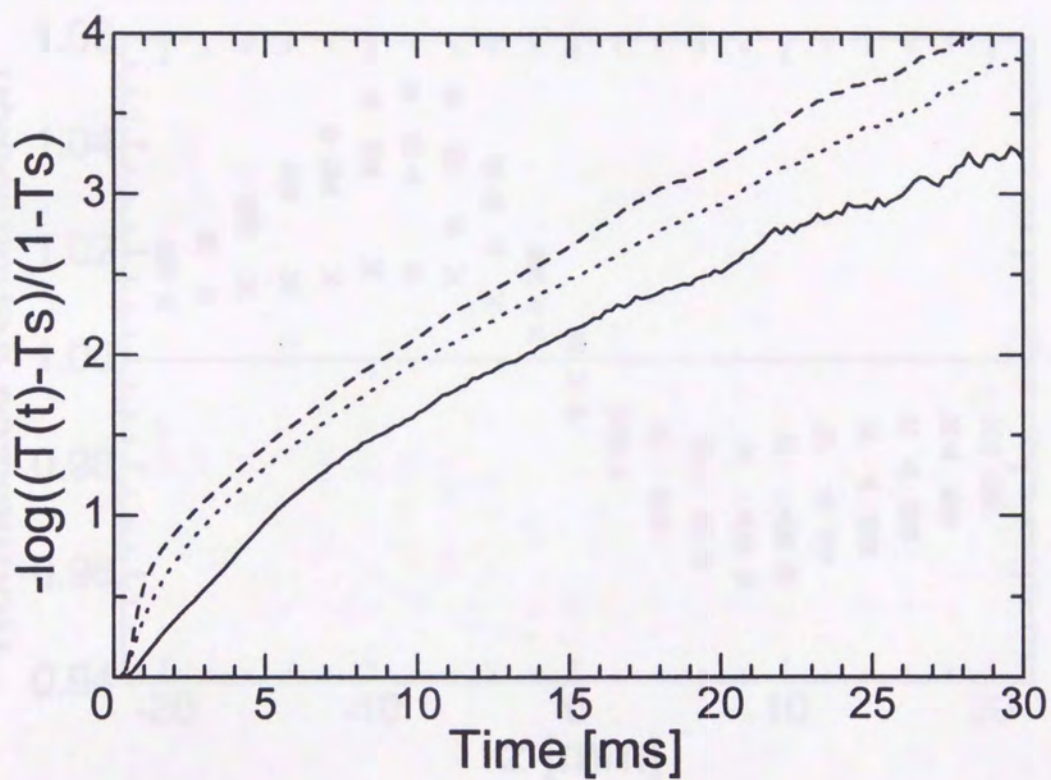


図 3.5.1 $z=-10[\text{mm}]$ でのキサントゲン系色素分散薄膜の規格化透過率の過渡応答。

縦軸は(3.5.1)式を用いて初期値が 0、定常値 T_s が 1 になるようにして対数プロットしており、傾きから時定数が得られる。

実線は RG/PVA 薄膜、破線は EB/PVA 薄膜、点線は EY/PVA 薄膜

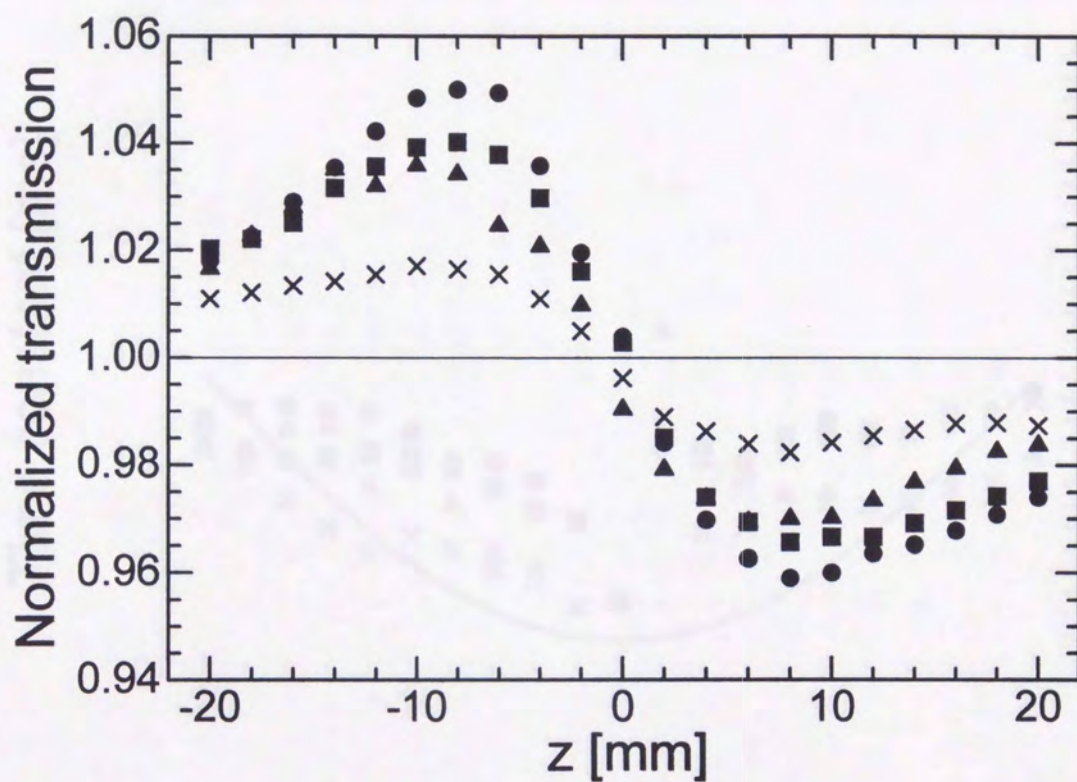


図 3.5.2 RG/PVA 薄膜の規格化透過率の変化。

膜厚が約 $140\mu\text{m}$ で $\alpha_0 L$ がそれぞれ 4.56 (●)、3.87 (■)、3.38 (▲)、1.49 (×) の RG/PVA 薄膜。

(3.3.1) 式を用いて見積もられた屈折率変化 Δn は 1.36×10^{-4} ($\alpha_0 L = 4.56$)、 1.11×10^{-4} ($\alpha_0 L = 3.87$)、 0.97×10^{-4} ($\alpha_0 L = 3.36$)、 0.51×10^{-4} ($\alpha_0 L = 1.49$)。

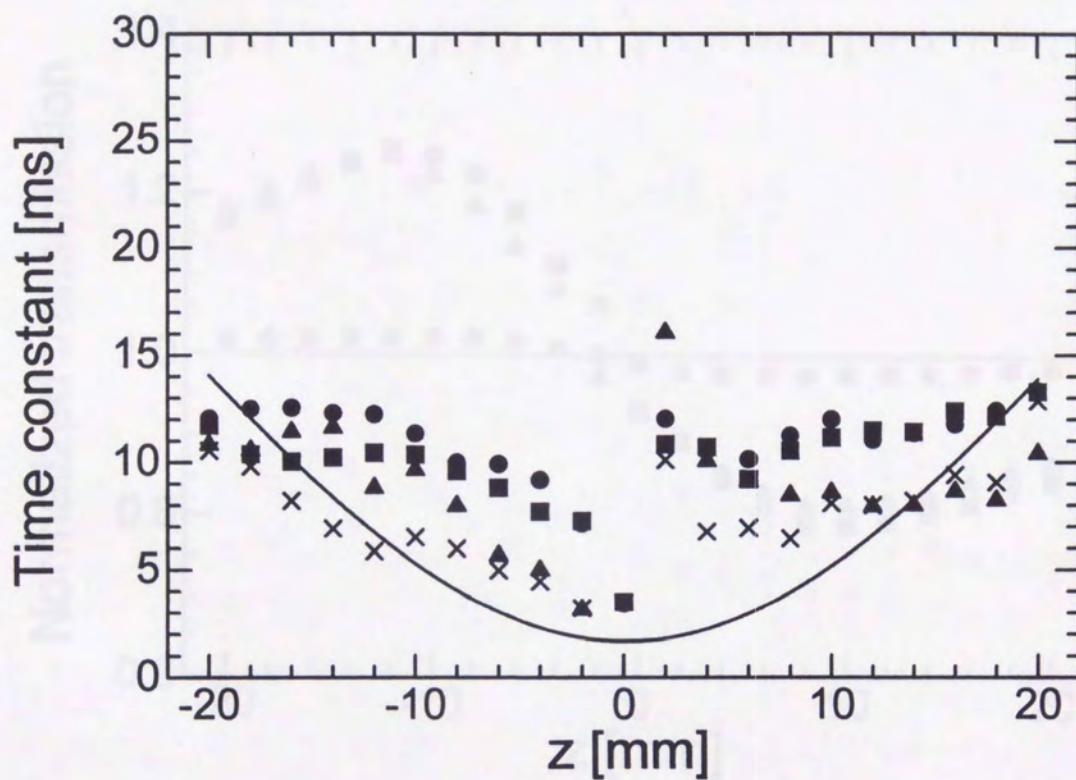


図 3.5.3 RG/PVA 薄膜の熱的な効果による屈折率変化の時定数の変化

膜厚が約 $140\mu\text{m}$ で $\alpha_0 L$ がそれぞれ 4.56(●)、3.87(■)、3.38(▲)、1.49(×) の RG/PVA 薄膜。

実線は(3.2.7)式から得られるビーム半径による時定数の変化を薄膜の位置 z に関して示したもの。

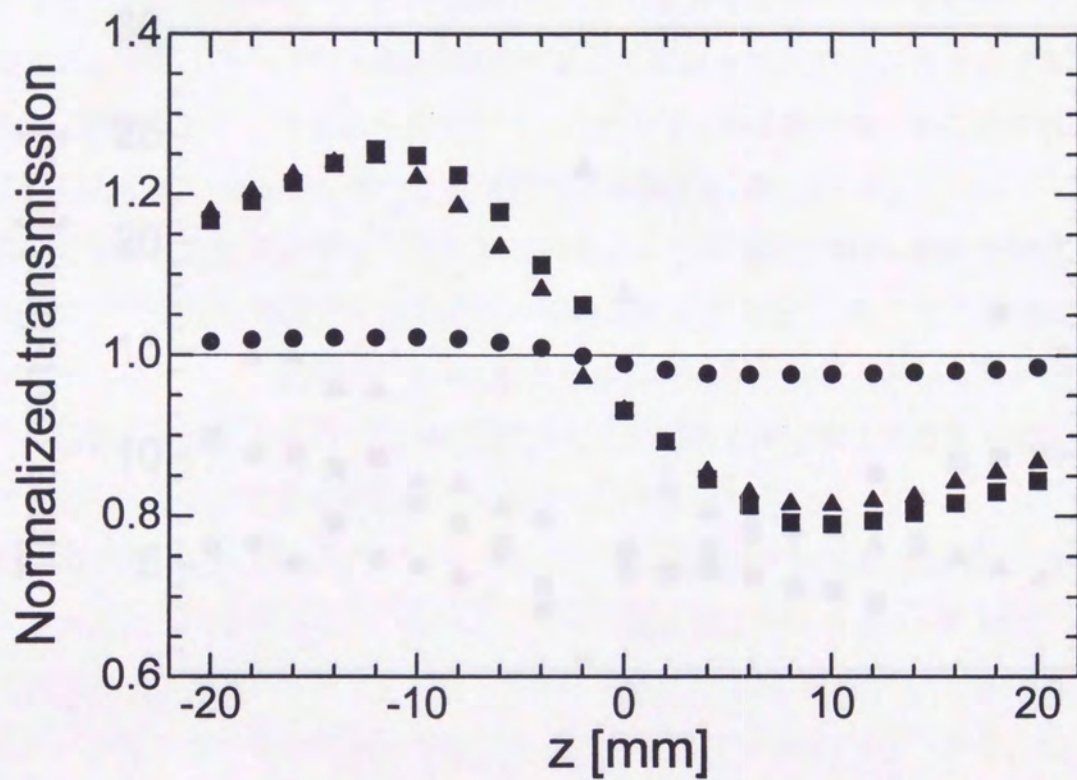


図 3.5.4 キサンテン系色素分散薄膜の規格化透過率の変化

RG/PVA 薄膜 ($L=126[\mu\text{m}]$, $\alpha_0 L=3.09$) (●)、EB/PVA 薄膜 ($L=123[\mu\text{m}]$, $\alpha_0 L=2.54$) (■)、EY/PVA 薄膜 ($L=131[\mu\text{m}]$, $\alpha_0 L=2.70$) (▲)。

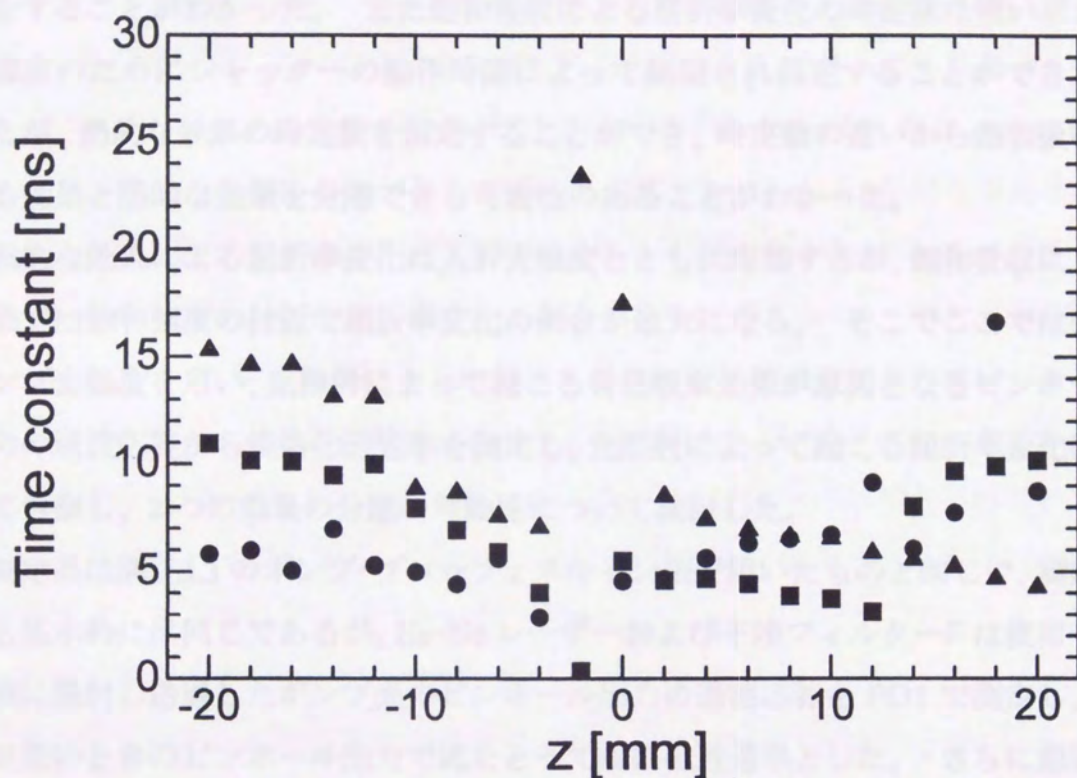


図 3.5.5 キサンテン系色素分散薄膜の熱的な効果による屈折率変化の時定数の変化
 RG/PVA 薄膜 ($L=126[\mu\text{m}]$, $\alpha_0 L=3.09$) (●)、EB/PVA 薄膜 ($L=123[\mu\text{m}]$,
 $\alpha_0 L=2.54$) (■)、EY/PVA 薄膜 ($L=131[\mu\text{m}]$, $\alpha_0 L=2.70$) (▲)。

§ 3.6 光照射による屈折率変化の測定

前節では波長の異なるポンプ光とプローブ光を用いて、強いポンプ光(ウエストのビーム中心で $50\text{W}/\text{cm}^2$)照射による、プローブ光波長での規格化透過率および屈折率変化の時定数の測定を行った。その結果、飽和吸収による屈折率変化も熱的な効果による屈折率変化も、用いたプローブ光の波長(632.8nm)では負の屈折率変化をすることがわかった。また飽和吸収による屈折率変化の時定数は強いポンプ光強度のためにシャッターの動作時間によって制限され測定することができなかったが、熱的な効果の時定数を測定することができ、時定数の違いから飽和吸収による効果と熱的な効果を分離できる可能性のあることがわかった。

熱的な効果による屈折率変化は入射光強度とともに増加するが、飽和吸収による効果では飽和強度の付近で屈折率変化の割合が最大になる。そこでここでは弱いポンプ光強度を用い、光照射によって起こる自己収束効果が原因となるピンホール出力の過渡応答から規格化透過率を測定し、光照射によって起こる屈折率変化について考察し、2つの効果の分離の可能性について検討した。

測定系は図 3.3.3 のポンプ-プローブ z スキャン法で用いたものと同じで、測定方法も基本的には同じであるが、He-Ne レーザーおよび干渉フィルター F は使用せず、薄膜に照射し透過したポンプ光のピンホール出力の過渡応答を PD1 で測定し、薄膜が無いときのピンホール出力で比をとって規格化透過率とした。さらに飽和吸収による透過全ビームパワーの変化を補正するために、PD2 でそれを測定し規格化透過率の時間変化を補正した。ポンプ光強度はウエストのビーム中心で $1\text{W}/\text{cm}^2$ とし、試料は § 3.5 節で使用したのと同じ RG/PVA 薄膜、EB/PVA 薄膜、EY/PVA 薄膜を使用した。前節の結果を考えると、このポンプ光強度では熱的な効果による屈折率変化は小さく押さえられ、RG/PVA 薄膜では規格化透過率の変化はほとんど見られないと考えられる。

測定結果を図 3.6.1 に示す。縦軸は規格化透過率の定常値と立ち上がった瞬間の値の差をとったもので、それぞれ RG/PVA 薄膜(●)、EB/PVA 薄膜(■)、EY/PVA 薄膜(▲)に対する測定結果を示す。図より RG/PVA 薄膜においては、全体的に値がシフトしていて多少のばらつきはあるが値はほとんど変化していない。全体的な値のシフトの原因は明らかではないが、変化が小さいのは今回のポンプ光強度

では RG/PVA 薄膜は飽和吸収は起こらないのに加えて、熱的な効果による屈折率変化もかなり小さくなっているためであると考えられる。 EB/PVA 薄膜および EY/PVA 薄膜ではビームウエストを中心に変化の符号が反転しているが、この振る舞いは § 3.5 節で得られた結果とは反対で、負の z ではビームは発散し正の z ではビームは収束していて、薄膜は凸レンズとして作用していることがわかる。 このことから波長 514.5nm での飽和吸収による屈折率変化は正の符号をもつことになるが、これは第 2 章で得られた屈折率分散の測定結果から予想される結果と一致している。 このときの屈折率変化を (3.3.1) 式を用いて見積もると、それぞれ 1.97×10^{-4} (EB/PVA 薄膜)、 5.54×10^{-4} (EY/PVA 薄膜) であったが、規格化透過率の定義が § 3.4 節と異なることおよび飽和吸収による自己収束効果においては厳密には (3.3.1) 式は適用できないために簡単に比較することができない。 また規格化透過率の変化が負の z の方が正の z よりも大きくなっていてウエストを中心に非対称な形になっている。 これは前節における測定結果でも同様であった。 この原因も明らかではないが、正の z ではピンホール出力と透過全ビームは異なる符号をもって変化しているのに対して正の z では同じ符号をもって変化するために誤差がより多く含まれてしまうということが考えられる。

RG/PVA 薄膜および EB/PVA 薄膜では規格化透過率の変化が小さく、また速い時間応答をしているために測定はできなかったが、 EY/PVA 薄膜では単一の時定数で比較的大きく変化しているのが確認されたので時定数の測定を行った。 この結果を図 3.6.2 に示す。 図中の値は文献 15) の飽和強度と蛍光寿命の値と (3.1.14) 式を用いて得られた時定数 ($t_r \approx 3.3$ [ms] at $z=0$ [mm]、 $t_r \approx 3.7$ [ms] at $z=\pm 10$ [mm]、 $t_r \approx 4.5$ [ms] at $z=\pm 20$ [mm]) に近い値を示していることから図 3.6.1 で得られた EY/PVA 薄膜の規格化透過率の変化および屈折率変化の値は飽和吸収によるものであると考えられる。

以上のように、ビームウエストにおける入射光強度を飽和強度付近の値に選ぶことによって熱的な屈折率変化の影響を押さえることができ、飽和吸収による屈折率変化を分離して測定することができることがわかった。

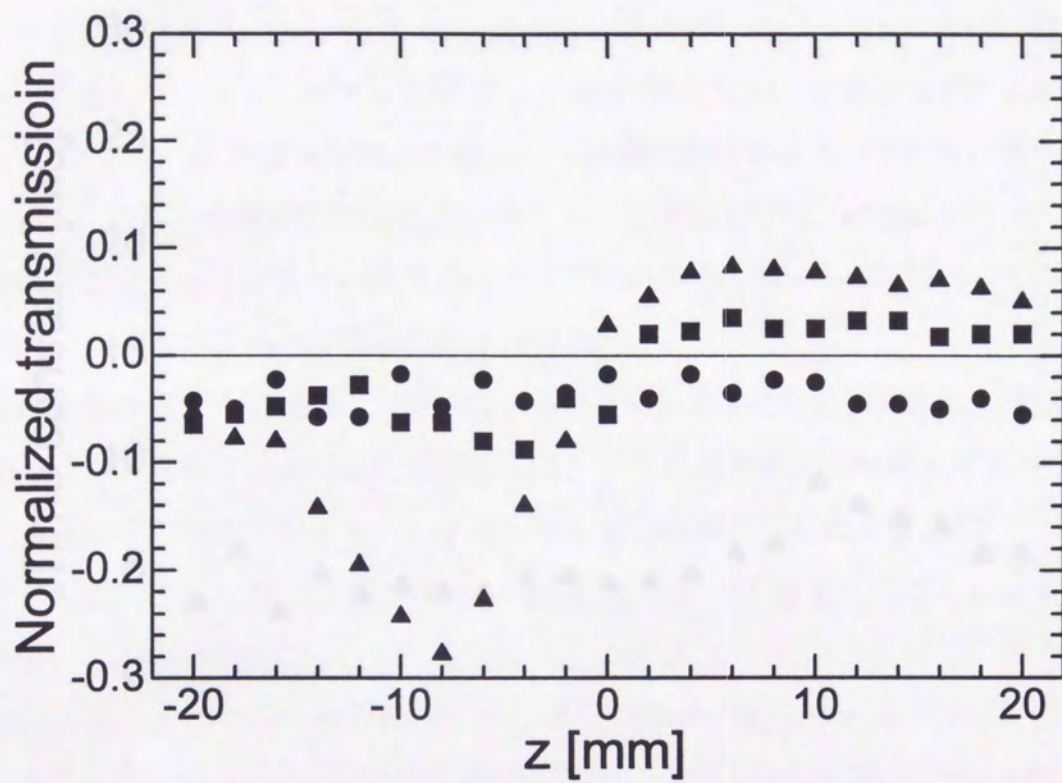


図 3.6.1 自己収束効果による規格化透過率の変化
 ポンプ光強度は $1\text{W}/\text{cm}^2$ で、RG/PVA 薄膜(●)、EB/PVA 薄膜(■)、EY/PVA 薄膜(▲)に対する測定結果

第4章 飽和吸収特性における屈折率の影響

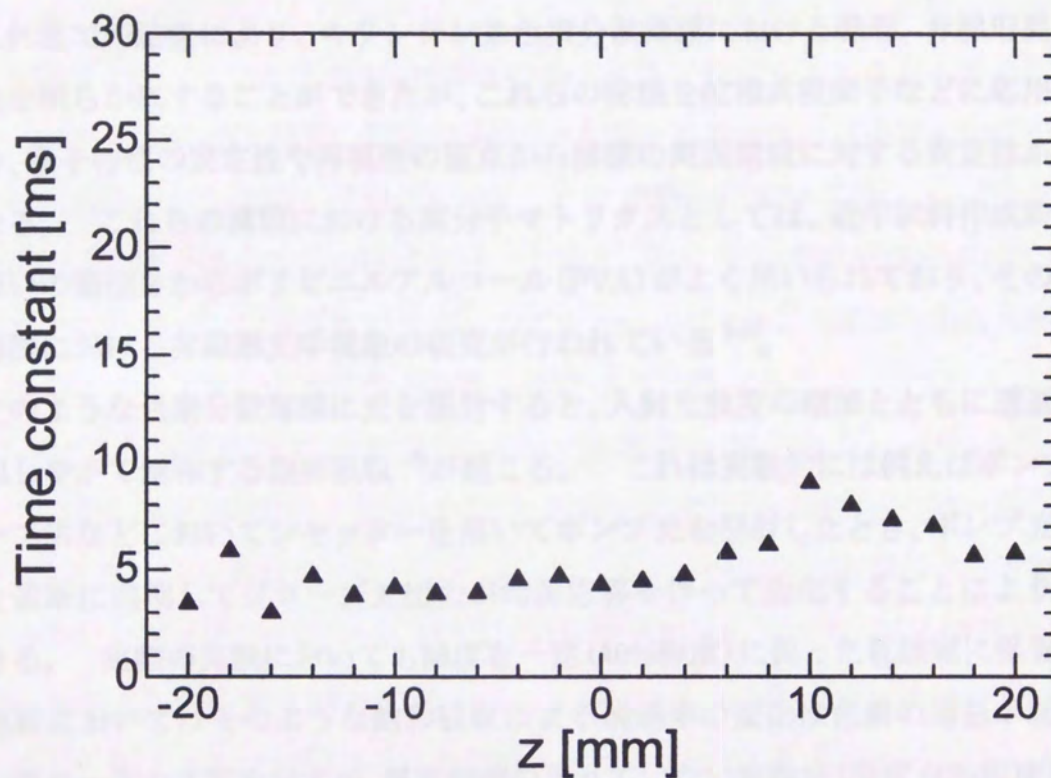


図 3.6.2 EY/PVA 薄膜の自己収束効果の過渡応答から得られた屈折率変化の時定数の変化。 ポンプ光強度は $1\text{W}/\text{cm}^2$ 。

第4章 飽和吸収特性における湿度の影響

これまでの結果により、キサンテン系色素分散薄膜における線形、非線形屈折率特性を明らかにすることができたが、これらの薄膜を位相共役素子などに応用する場合、素子特性の安定性や再現性の観点から薄膜の周囲環境に対する安定性が重要となる。これらの薄膜における高分子マトリクスとしては、近年試料作成時の取り扱いの簡便さからポリビニルアルコール(PVA)がよく用いられており、そのような薄膜における非線形光学現象の研究が行われている¹⁻³⁾。

そのような色素分散薄膜に光を照射すると、入射光強度の増加とともに透過率が増加しやがて飽和する飽和吸収⁴⁾が起こる。これは実験的には例えばポンプ-プローブ法などにおいてシャッターを用いてポンプ光を照射したとき、ポンプ光の照射と遮断に同期してプローブ光出力が時間応答を伴って変化することにより確認できる。実際の実験においても湿度を一定(40%程度)に保った乾燥庫に保管された薄膜においてはそのような飽和吸収による透過率の変化は色素の退色が起こらない限り一定の応答を示すが、湿度制御のされていない実験室(湿度60%程度)に長期間放置しておいた薄膜では最初のポンプ光照射ではプローブ光出力はほとんど変化せず時定数も小さいが、照射を繰り返すと両者とも徐々に大きくなりやがてある定常値に近づくことが解った。PVAは吸湿性があることが知られているので、これは実験室に放置された薄膜が室内の環境の影響を受け水分を含んでしまったために起こったものと考えられる。そこで本章では高い湿度条件下に長時間さらされたエオシン Y 分散ポリビニルアルコール(EY/PVA)薄膜において、ポンプ-プローブ法を用いて非線形透過率および蛍光寿命を測定することにより EY/PVA 薄膜の飽和吸収特性における湿度の影響を調べた^{5,6)}。

§ 4.1 飽和吸収による透過率変化の測定法

非線形透過率の測定にはポンプ-プローブ法を用いた。この方法は、強度の大きいポンプ光強度により媒質を励起して非線形光学効果を引き起こし、そのポンプ光の照射領域に弱いプローブ光を透過させて、その透過率の変化を検出することにより引き起こされた非線形光学効果を測定するものである。この方法の利点はポンプ光のビーム半径をプローブ光に比べて十分大きくして、ポンプ光の強度分布がほぼ一様とみなせるポンプ光の中心にプローブ光を重ね合わせて試料に照射することにより、ポンプ光のガウス型の強度分布の影響を無視することができることである。また非線形透過率の時間応答は § 3.1 節から燐光寿命に密接に関係があるために、燐光寿命の測定も同時に行った。この節ではポンプ-プローブ法を用いた非線形透過率と燐光寿命の同時測定の方法と、温度 30℃湿度 80%の環境に約 12 時間おかれたエオシン Y 分散ポリビニルアルコール (EY/PVA) 薄膜で得られたポンプ光照射によるプローブ光変化の時間応答について述べる。

図 4.1.1 に測定系を示す。波長 514.5nm の連続発振 Ar イオンレーザービームはビームスプリッタ BS1 により強いパワーのポンプ光と弱いパワーのプローブ光に分けられ、EY/PVA 薄膜上で再び重ね合わされる。飽和吸収効果がポンプ光のビームの強度分布に依存しないように、プローブ光のビーム半径がポンプ光の約 1/5 程度になるようにレンズ L1 で調整される。また、重ね合わされる時の干渉による 2 光波結合などの付加的な効果の影響を避けるために、2 つのビームに十分な光路差をつけ、互いにインコヒーレントになるようにして重ね合わせた。プローブ光はそれ自身による飽和吸収効果を避けるために飽和強度 I_s よりも十分弱い 0.5mW/cm^2 とし、透過したプローブ光パワーは中心波長が 514.5nm で透過帯域幅が 10nm の干渉フィルター F1 を通してフォトダイオード PD1 で検出される。1 回当たりの照射時間が 16.7ms のポンプ光はシャッター MS を用いて照射される。ポンプ光照射によって発生するルミネッセンスはレンズ L2 によって集光され、レーザービームの散乱光の影響を除去するために色フィルター F2 を通して PD2 で検出される。発光するルミネッセンスは燐光に比べて蛍光の方がはるかに強いが、蛍光の寿命は ns オーダーで燐光に比べてはるかに速く減衰するため燐光の寿命と強度を評価するための波形はポンプ光を遮断した後に残った ms オーダーで減衰するルミネッセンスから得られる。フォトダイオードの出力はオシロスコープに同時

に記録される。

試料には膜厚が約 $80\mu\text{m}$ で $\alpha_0 L$ が約 1.7 のエオシン Y 分散ポリビニルアルコール (EY/PVA) 薄膜を用いた。作成方法は § 3.4 節と同じキャスト法で作成した。有機溶媒 DMSO 20ml に色素エオシン Y を 2.3mg、高分子 PVA を 6.0g 溶解させ、基板上に 2.0ml 滴下して乾燥させた。乾燥した EY/PVA 薄膜の透過率スペクトルを図 4.1.2 に示す。

湿度の影響を見るための薄膜は温度 30°C で湿度 80% の環境に約 12 時間おかれたもの (以下、湿潤した薄膜と呼ぶ) を使用した。飽和吸収効果への湿度の影響は湿潤した薄膜で得られた特性と通常の薄膜 (以下、比較のため乾燥した薄膜と呼ぶ) の特性と比較することで検討した。

図 4.1.3 に湿潤した薄膜における、ポンプ-プローブ法で得られた、ポンプ光の照射による透過プローブ光パワーの変化のオシロスコープ波形の一例を示す。図において、グランドレベルは最下部になっており、矢印はポンプ光の ON と OFF つまり照射と遮断のタイミングを示し、10-90% 立ち上がり時間が 0.5ms のシャッターを用いて $1\text{W}/\text{cm}^2$ のポンプ光を一回当たり 16.7ms 照射した。図中の曲線はポンプ光の照射回数がそれぞれ 1 回目 (a)、5 回目 (b)、10 回目 (c)、20 回目 (d) のときの飽和吸収による透過プローブ光パワーの変化を示しており、1 回目と 5 回目の照射、すなわち (a) と (b) の曲線では応答が定常値にならずにわずかな傾きをもって変化しているのが見られる。さらに照射を繰り返していくと透過プローブ光パワーは徐々に定常値をもつ特性となり、その定常値はある値に近づいている。それと同時に、図から応答時間もポンプ光の照射とともに大きくなり、一定値に近づく傾向を示していることがわかる。

図 4.1.3 におけるポンプ光遮断後の過渡応答は、非線形吸収係数の光遮断後の回復過程に対応する。§ 3.1 節より非線形吸収係数の回復時間は蛍光寿命 τ なので、もしこの現象が飽和吸収効果だけによるものとする、照射毎の応答時間の増加は蛍光寿命が増加しているためと考えることができる。(3.1.6) 式より、もし蛍光寿命 τ が増加すると飽和強度 I_s が減少する。入射ポンプ光強度 I_0 は一定なので I_s が減少すると、(3.1.13) 式から得られる結果として、プローブ光の定常状態の透過率が増加する。これは図 4.1.3 で得られた結果を良く説明している。ポンプ光

が無いときの透過プローブ光パワーは、図 4.1.3 ではほとんど同じなので、十分に弱い強度での吸収係数 α_0 すなわち吸収断面積 σ はポンプ光の繰り返しの照射ではほとんど変化していないことがわかる。これらの仮定を確認するために、非線形透過率と蛍光寿命の同時測定を行った。



図 4.1.4 非線形透過率と蛍光寿命の同時測定のための測定系

M1, M2: 反射鏡, BS1, BS2: ビームスプリッター, P1-P4: 偏光子

M3: レンズ, L1, L2: レンズ, P1, P2: フォトリソグラフ

PD1, PD2: フォトリソグラフ

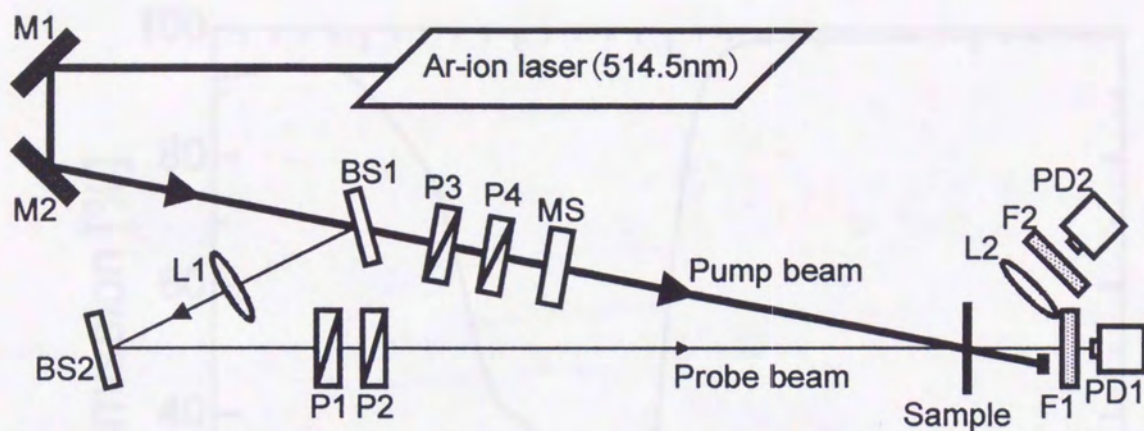


図 4.1.1 飽和吸収特性に及ぼす湿度の影響を測定するための測定系

(M1,M2 : 反射鏡、BS1,BS2 : ビームスプリッター、P1~P4 : 偏光子、
MS : シャッター、L1,L2 : レンズ、F1,F2 : フィルター、
PD1,PD2 : フォトダイオード)

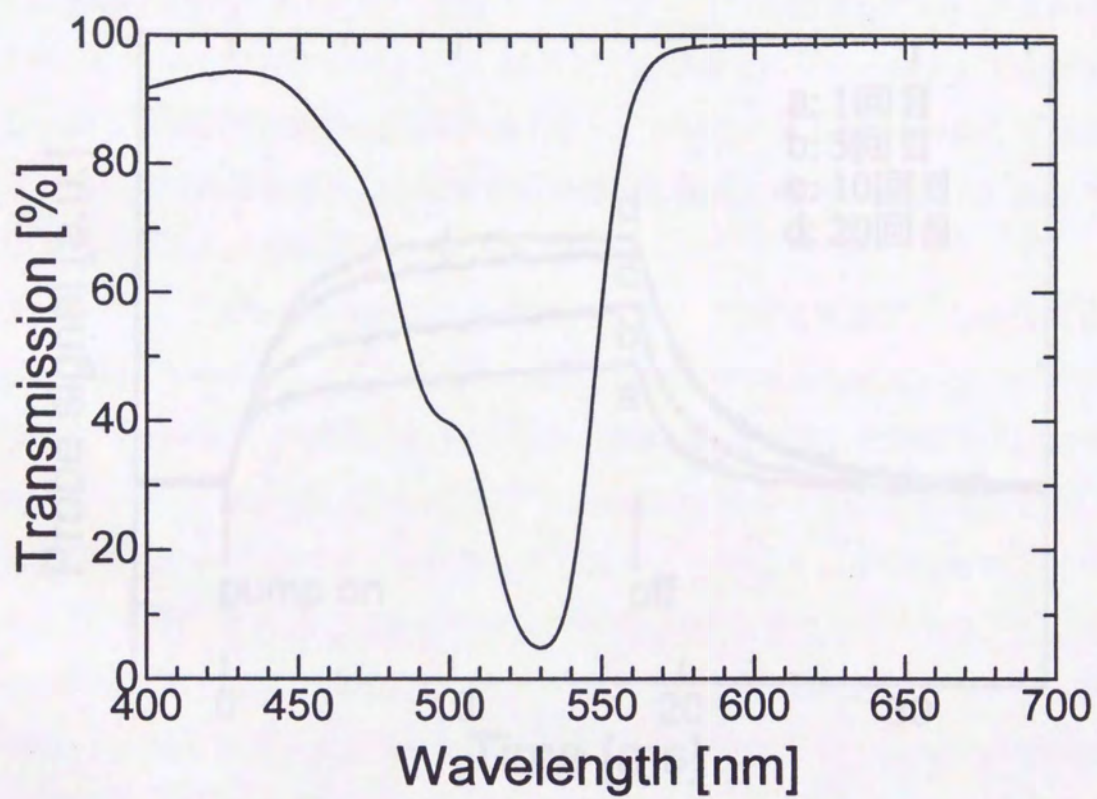


図 4.1.2 EY/PVA 薄膜の透過率スペクトル

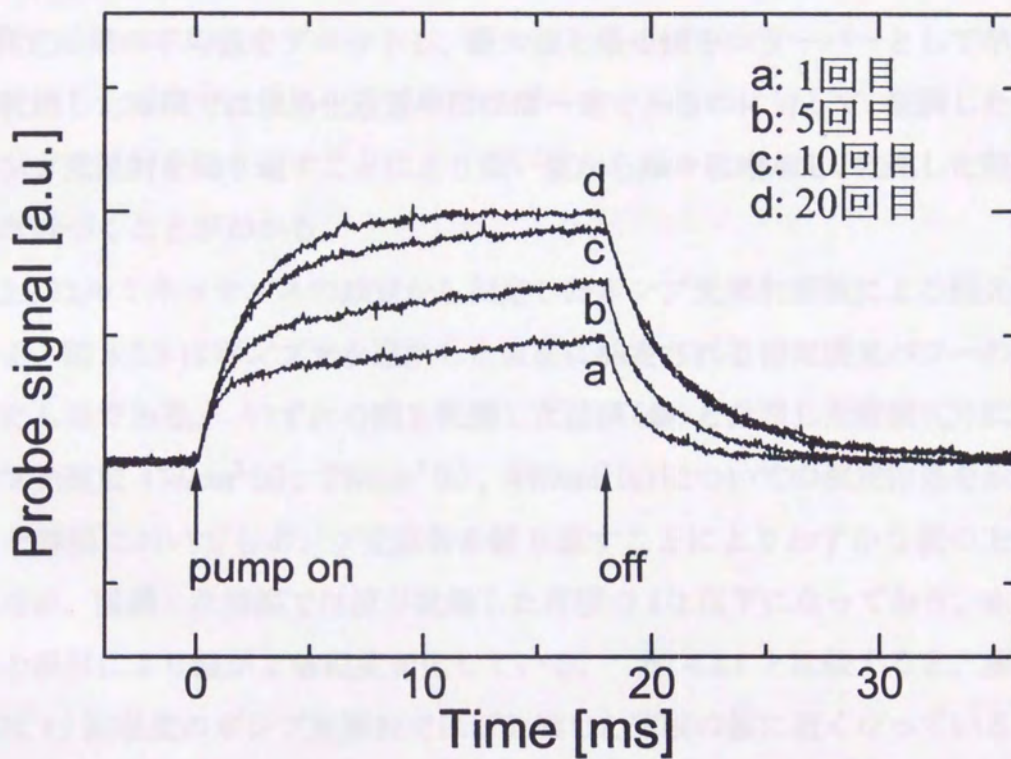


図 4.1.3 温度 30℃湿度 80%の環境におかれたエオシン Y 分散 PVA 薄膜($\alpha_0 L=1.7$)のポンプ光照射($1\text{W}/\text{cm}^2$, $16.7\text{ms}/\text{回}$)による透過プローブ光パワーの変化のオシロスコープ波形

§ 4.2 規格化透過率と燐光寿命における湿度の影響

ポンプ光を照射しているときと照射していないときの透過プローブ光パワーの比を規格化透過率と定義する。図 4.2.1 は横軸にポンプ光の照射回数、縦軸に規格化透過率をとり、ポンプ光照射による規格化透過率の変化を示したものである。ポンプ光強度は $1\text{W}/\text{cm}^2$ (●)、 $2\text{W}/\text{cm}^2$ (■)、 $4\text{W}/\text{cm}^2$ (◆) とし、乾燥した薄膜(a)と湿潤した薄膜(b)それぞれについて測定を行った。一つの測定点について 4 から 5 回の測定結果の平均値をプロットし、最大値と最小値をエラーバーとして示した。図から乾燥した薄膜では規格化透過率はほぼ一定であるのに対して、湿潤した薄膜ではポンプ光照射を繰り返すことにより低い値から徐々に増加し、乾燥した薄膜の値にほぼ近づくことがわかる。

図 4.2.2 はルミネッセンスの減衰から測定したポンプ光照射回数による燐光寿命の変化を、図 4.2.3 はポンプ光を遮断した直後に測定される相対燐光パワーの変化を示したものである。いずれの図も乾燥した薄膜(●)と湿潤した薄膜(○)に対するポンプ光強度 $1\text{W}/\text{cm}^2$ (a)、 $2\text{W}/\text{cm}^2$ (b)、 $4\text{W}/\text{cm}^2$ (c) についての測定結果を示す。乾燥した薄膜においてもポンプ光照射を繰り返すことによりわずかな値の上昇が見られるが、湿潤した薄膜では値が乾燥した薄膜の $1/2$ 以下になっており、またポンプ光の照射により値が 2 倍程度変化している。図 4.2.1 と比較すると、規格化透過率は 15 回程度のポンプ光照射でほぼ乾燥した薄膜の値に近くなっているのに対して、燐光寿命および燐光パワーはポンプ光照射とともに徐々に増加しているが乾燥した薄膜の値までは達していない。

図 4.2.2、図 4.2.3 より燐光寿命、相対燐光パワーはともにポンプ光照射とともに増加しているが、図 4.2.2、図 4.2.3 のすべての測定点について求めた燐光寿命と燐光強度の相関関係を図 4.2.4 に示す。ポンプ光強度はそれぞれ $1\text{W}/\text{cm}^2$ (●)、 $2\text{W}/\text{cm}^2$ (○)、 $4\text{W}/\text{cm}^2$ (×) である。測定データには大きなばらつきがあるが、すべてのポンプ光強度について、燐光寿命とともに燐光パワーが増加している。

ここまで得られた結果から、飽和吸収特性における湿度の影響を § 4.1 節で展開した理論結果から考察する。

図 4.2.2 から、燐光寿命 τ は湿潤した試料ではポンプ光照射を繰り返すたびに長くなっている。(3.1.6)式によると τ が増加すると飽和強度は低くなる。ポンプ

光強度が一定にもかかわらず、飽和強度が減少すると、(3.1.13)式から定常状態の透過率は増加することになるが、これは図 4.2.1 で見られる規格化透過率の増加を定性的に説明することができる。しかし図 4.2.1 で得られた規格化透過率と比較すると、図 4.2.2 および図 4.2.3 では 15 回照射した後の燐光寿命および燐光パワーは乾燥した薄膜で得られた値までは近付かずかなり異なっている。三重項収率 q も燐光遷移と同様異なる多重項間の遷移確率に比例することから、 $1/\tau$ がポンプ光の照射により小さくなるのと同様 q も小さくなることが予想される。従って以上の特性から考えると (3.1.6) 式において燐光寿命 τ と三重項収率 q の積は全体としては増加するが q が減少していることが推測できる。

本実験で測定された燐光寿命 τ は放射成分 τ_r と非放射成分 τ_{nr} から成る。

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr} \quad (4.2.1)$$

図 4.2.4 は τ が増加するとともに相対的な燐光強度が増加することを示している。 t をポンプ光が遮断されたときからの時間とする。簡単のため燐光のスペクトル特性を無視すると燐光パワー $P_{ph}(t)$ は遷移率 $1/\tau$ と図 3.1.1 の励起三重項準位 3 の分布密度 ρ_3 と燐光の量子収率 Q の積に比例する。

$$P_{ph}(t) \propto \frac{1}{\tau} \cdot \rho_3 \cdot Q \equiv R(t), \quad Q = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (4.2.2)$$

$P_{ph}(t)$ の時間変化は (3.1.2) 式の ρ_3 を初期条件とし、入射光強度を 0 とするレート方程式の解 $\rho_3(t)$ の時間変化によって与えられ、時定数 τ で指数関数的に減少する。

したがって、図 4.2.4 の縦軸に比例する $R(0)$ は (3.1.1) 式と (3.1.6) 式と (3.1.8) 式および (4.2.2) 式より以下のようにになる。

$$R(0) = \frac{Wq\tau}{1+Wq\tau} \cdot \frac{1}{\tau_r} = \frac{Wq}{1+Wq\tau} Q \quad (4.2.3)$$

Q を除いた残りの項は τ の増加とともに単調減少する。したがって、図 4.2.4 で見られるような、 τ の増加に伴う燐光強度の増加を説明するためには、燐光の量子収率 Q は τ とともに増加しなくてはならない。(4.2.1) 式と (4.2.2) 式を考えると τ と Q の両方が増加することは、三重項分布密度の減衰のうち非放射遷移率 $1/\tau_{nr}$ が減少すると考えると最も矛盾なく説明することができる。

以上より、実験に用いた湿潤した薄膜で観測されたポンプ光の照射に依存した飽

和吸収特性は主にポンプ光を繰り返し照射されることによって非放射遷移率が減少した結果飽和強度が低くなったことが原因と推測される。繰り返しのポンプ光照射によって何らかの原因で非放射遷移率を増加させていた薄膜中の水分の影響が除去されたものと考えられる。図 3.1.2 の (a) と (b) で見られたプローブ光の波形のわずかな傾きはくり返し照射による初期の変化が照射中に現れていると考えられる。この現象の根本的な原因は明らかではないが、湿度の影響により酸素分子などの不純物の薄膜内への拡散が促進されていて⁷⁾、これが燐光を消光させている可能性などが考えられる。(1- Q)と同様に三重項収率 q は異なる多重度をもったエネルギー準位間の非放射遷移であることから、 q もポンプ光照射によって減少している可能性が考えられるが、これを実験で確かめることは難しく、今回の実験では確かめることはできなかった。



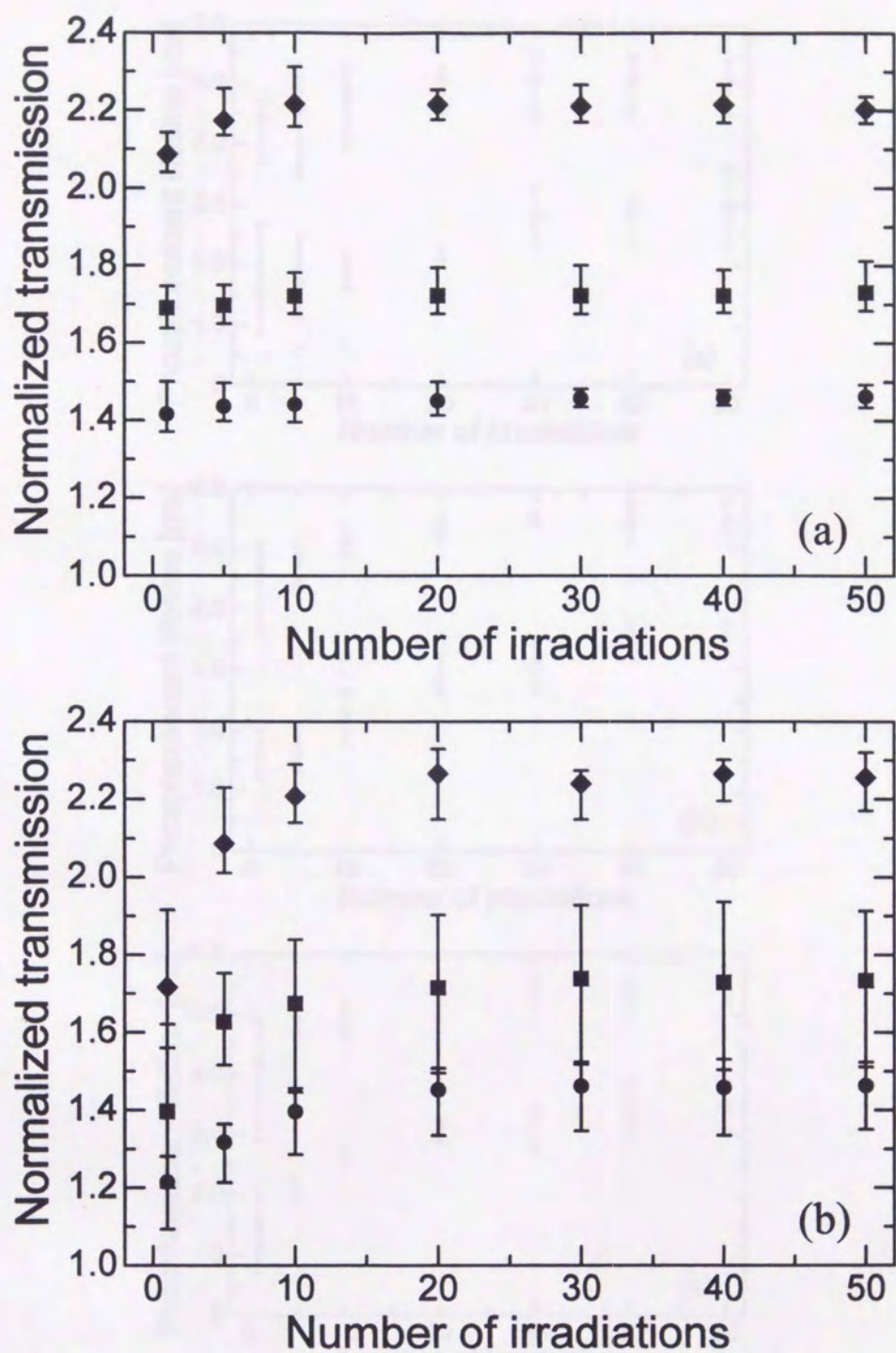


図 4.2.1 乾燥した薄膜(a)と湿潤した薄膜(b)のポンプ光照射による規格化透過率の変化。 ポンプ光強度は $1\text{W}/\text{cm}^2$ (●)、 $2\text{W}/\text{cm}^2$ (■)、 $4\text{W}/\text{cm}^2$ (◆)

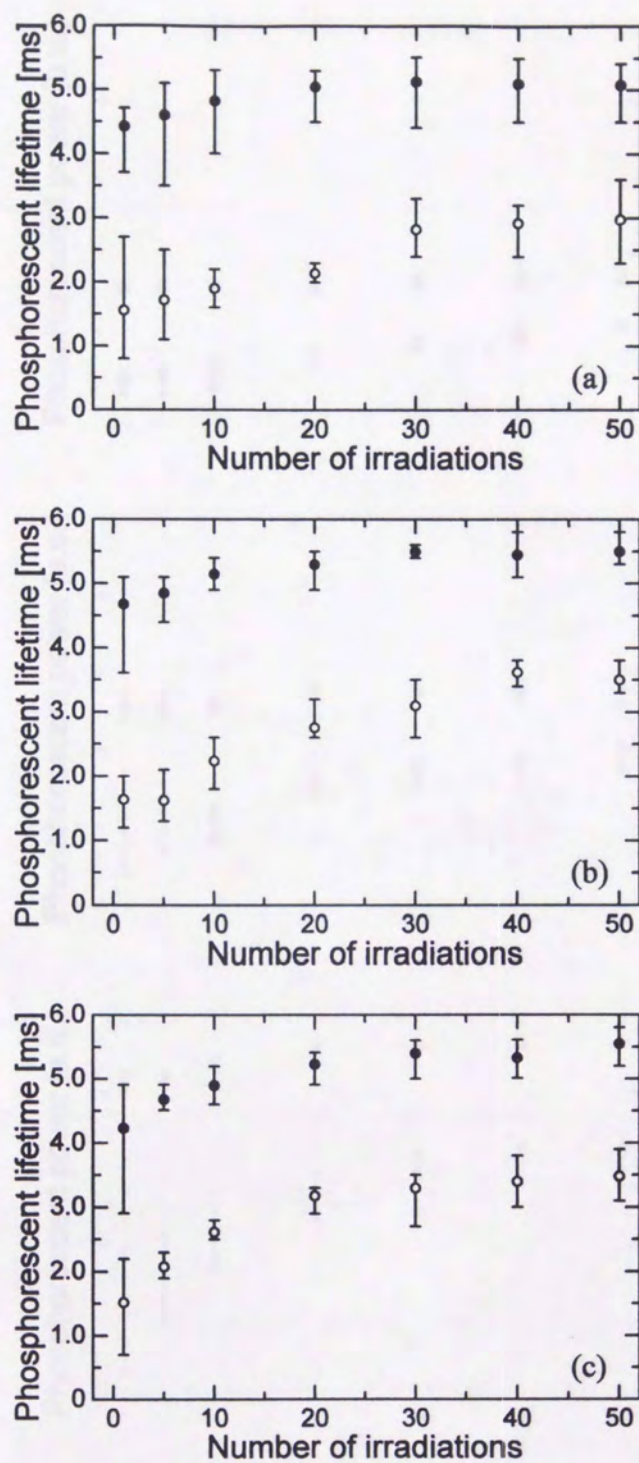


図 4.2.2 乾燥した薄膜(●)と湿潤した薄膜(○)のポンプ光照射による燐光寿命の変化。 ポンプ光強度は $1\text{W}/\text{cm}^2$ (a)、 $2\text{W}/\text{cm}^2$ (b)、 $4\text{W}/\text{cm}^2$ (c)

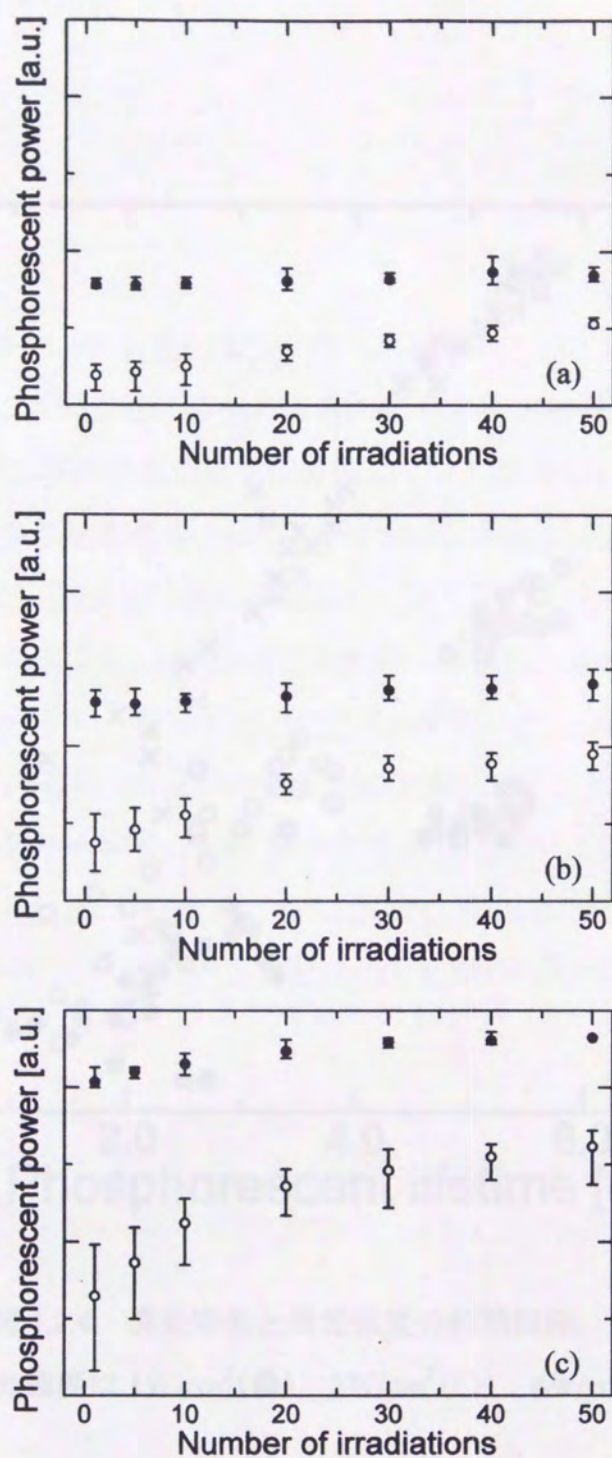


図 4.2.3 乾燥した薄膜(●)と湿潤した薄膜(○)のポンプ光照射による燐光パワーの変化。 ポンプ光強度は 1W/cm^2 (a)、 2W/cm^2 (b)、 4W/cm^2 (c)

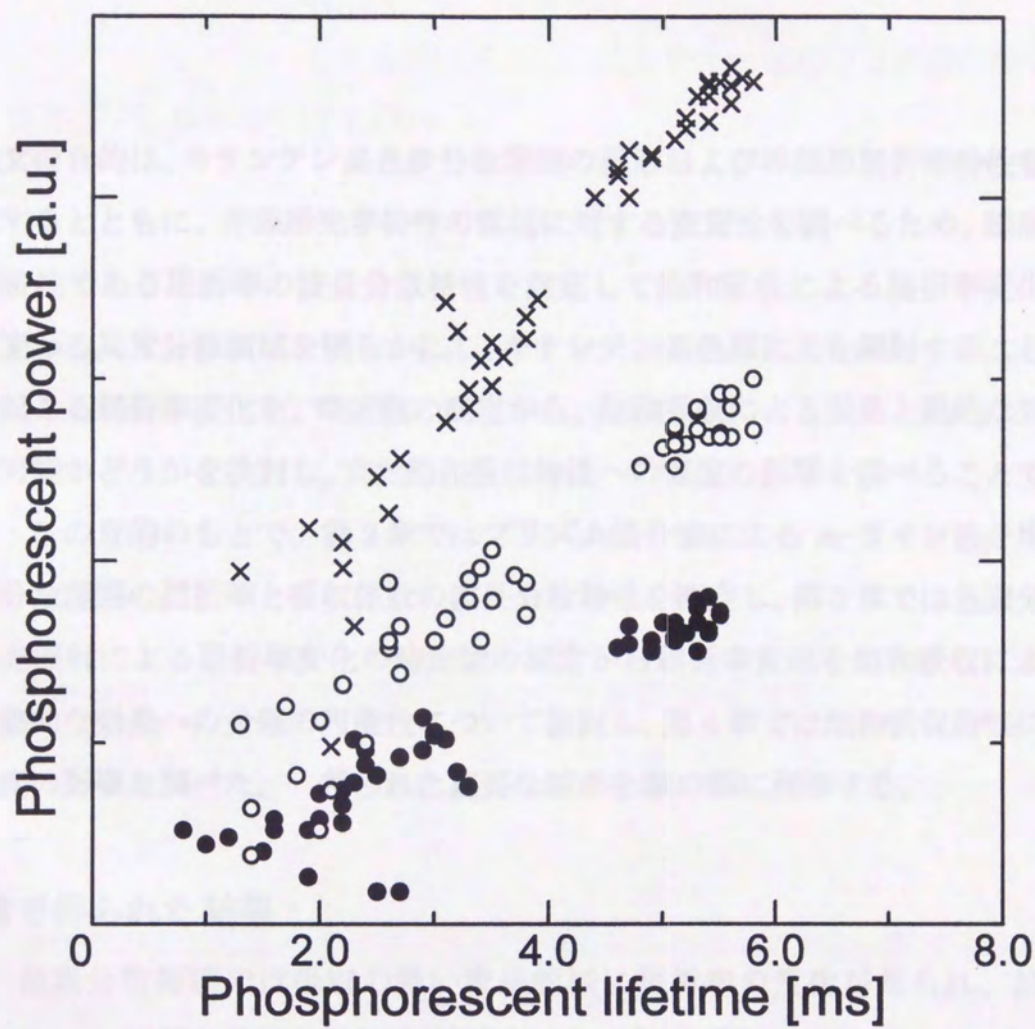


図 4.2.4 燐光寿命と燐光強度の相関関係。
ポンプ光強度は $1\text{W}/\text{cm}^2$ (●)、 $2\text{W}/\text{cm}^2$ (○)、 $4\text{W}/\text{cm}^2$ (×)

第5章 おわりに

本論文の目的は、キサンテン系色素分散薄膜の線形および非線形屈折率特性を明らかにするとともに、非線形光学特性の環境に対する安定性を調べるため、線形な屈折率特性である屈折率の波長分散特性を測定して飽和吸収による屈折率変化の符号が変わる異常分散領域を明らかにし、キサンテン系色素に光を照射することによって起こる屈折率変化を、時定数の測定から、飽和吸収による効果と熱的な効果に分離可能かどうかを検討し、また飽和吸収特性への湿度の影響を調べることであった。この目的のもとで、第2章ではプリズム結合法による m -ライン法を用いて色素分散薄膜の屈折率と吸収係数の波長分散特性を測定し、第3章では色素分散薄膜の光照射による屈折率変化の時定数の測定から屈折率変化を飽和吸収による効果と熱的な効果への分離の可能性について検討し、第4章では飽和吸収特性における湿度の影響を調べた。得られた重要な結果を章の順に列挙する。

第2章で得られた結果：

- 1) 色素分散薄膜では吸収の強い波長領域に屈折率の変化が見られ、波長 530nm の近傍に異常分散領域が観測された (§ 2.3 節)。
- 2) 吸収のピーク付近では m -ラインが不鮮明になりその幅が広がるために測定誤差が大きくなった (§ 2.3 節)。
- 3) 吸収が強くなると低次のモードから順に m -ラインが消失し、測定可能な m -ラインの数が減少した。 m -ラインの数の減少も測定誤差を大きくする (§ 2.3 節)。
- 4) 分光透過率が 80%以下の波長領域ではすべての m -ラインが消失しパラメータの決定が不可能になった。この方法で測定可能な薄膜は分光透過率が

80%以上でなくてはならない (§ 2.3 節)。

- 5) 基板と薄膜の屈折率差を大きくするとより大きな吸収係数を測定可能である。その反面、多光束干渉の影響も大きくなる (§ 2.4 節)。
- 6) クラマース-クロニツヒの関係式から得られた計算結果は実際の測定結果とよい一致を得た (§ 2.5 節)。

第3章で得られた結果：

- 1) 飽和吸収効果を示す薄膜では速い時定数で変化した後、熱的な効果のみを示す薄膜における遅い時定数に近い時定数で変化する。しかし、飽和吸収による効果と思われるこの速い時定数による変化は、実験で使用したシャッターの動作時間で制限されるため詳細を明らかにすることはできなかった (§ 3.5 節)。
- 2) 熱的な効果による屈折率変化は負の符号をもつ (§ 3.5 節)。
- 3) 薄膜の $\alpha_0 L$ が増加すると発生する熱の増加のために屈折率変化が大きくなる (§ 3.5 節)。
- 4) 時定数の測定結果はオーダー的には一致したが種々の誤差の影響を受けたため測定値のばらつきが大きかった (§ 3.5 節)。
- 5) 飽和吸収による屈折率変化は波長 514.5nm では正の符号をもち、波長 632.8nm では負の符号をもつことがわかった。この結果は第2章で得られた屈折率変化の測定結果からから予想される結果と一致した (§ 3.5 節、 § 3.6 節)。
- 6) ビームウエストにおける入射光強度を飽和強度付近に選ぶことで熱的な屈折率変化を押さえることができ、飽和吸収による屈折率変化のみを測定することができる (§ 3.6 節)。

第4章で得られた結果：

- 1) 湿潤した薄膜では乾燥した薄膜よりも低い規格化透過率の値を示すがポンプ光照射を繰り返すことにより徐々に増加し 15 回程度の照射でほぼ乾燥した薄膜に近い値となる (§ 4.2 節)。
- 2) 燐光寿命および燐光パワーもポンプ光照射を繰り返すことにより徐々に増加するが、乾燥した薄膜の 60% 程度の値にしかない (§ 4.2 節)。
- 3) 湿度の影響により非放射遷移の遷移確率が増加したため燐光寿命が短くなり、その結果飽和強度が大きくなり規格化透過率が減少する (§ 4.2 節)。
- 4) 湿度の影響で燐光寿命が短くなったため、燐光の発光収率が小さくなり燐光パワーが減少する (§ 4.2 節)。
- 5) 湿度の影響はポンプ光の照射を繰り返すことによって緩和される (§ 4.2 節)。

キサンテン系色素分散薄膜における屈折率分散特性の測定から色素の吸収中心付近における異常分散領域を明らかにすることができ、飽和吸収による屈折率変化の大きさおよび符号の波長依存性についての指針が得られた。またそれらの結果はクラマース-クローニッヒの関係式から導かれる結果と一致することが確かめられた。非線形屈折率については、光誘起レンズ効果の過渡応答から時定数を求めることができ、熱的な効果による屈折率変化のみを示す薄膜と比較することで、時定数の違いから熱的な効果を分離できることがわかった。その結果、熱的な屈折率変化は負の符号をもち、その変化の大きさは薄膜の吸収係数膜厚積とともに増加することがわかった。さらに熱的な効果の入射光強度依存性から飽和強度付近のポンプ光強度を用いることにより飽和吸収による屈折率変化を測定できることがわかったが、その屈折率変化の符号は屈折率分散特性から予想された結果と一致し

た。また、吸湿性をもつことが知られている PVA 薄膜においては、湿度の影響により非放射遷移の遷移確率が増加することが原因となって燐光寿命が短くなり飽和強度が減少することがわかった。したがって材料および素子特性の評価の観点からこれらの薄膜においては試料作成時の乾燥条件および試料の保管状態に十分注意する必要があることがわかった。

本論文で得られた成果は、実時間光情報処理への応用を目指した非線形光学素子に適した材料の探索や、材料および素子特性の解明に生かされるものと期待する。

- 1) 山田正太郎, 山田正太郎, "有機物に誘起される非線形光学効果と非線形光学素子への応用," 光通信, 11(1991) 475-482.
- 2) E. M. Pashen and H. F. Gray, "Polarized and depolarized photoconductive conductivity using a single deposited film," Opt. Commun., 25 (1989) 11-15.
- 3) H. J. Eick and R. T. Jones, "Measurement of the first moments with a polarizing beam splitter," Appl. Opt., 22 (1973) 2011-2014.
- 4) R. T. Jones, "Measurement of relative intensity distribution by optical scattering," Appl. Opt. Lett., 24 (1979) 472-474.
- 5) R. T. Jones, "An analysis of optical scattering," Appl. Opt., 6 (1967) 247-253.
- 6) 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, "非線形光学効果と非線形光学素子への応用," 光通信, 11(1991) 475-482.
- 7) H. J. Eick, H. J. Eick, R. T. Jones, and R. T. Jones, "Measurement of optical scattering using a single beam," Opt. Commun., 24 (1989) 11-15.

- 8) H. J. Eick, H. J. Eick, R. T. Jones, and R. T. Jones, "Measurement of optical scattering using a single beam," Opt. Commun., 24 (1989) 11-15.
- 9) 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, "非線形光学効果と非線形光学素子への応用," 光通信, 11(1991) 475-482.
- 10) 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, "非線形光学効果と非線形光学素子への応用," 光通信, 11(1991) 475-482.
- 11) 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, 山田正太郎, "非線形光学効果と非線形光学素子への応用," 光通信, 11(1991) 475-482.

参考文献

第1章

- 1) K.K.Sharma, K.Divakara Rao, and G.Ravindra Kumar: "Nonlinear optical interactions in dye-doped solids," *Opt.Quantum Electron.*, **26** (1994) 1-23.
- 2) 藤原裕文, 中川一夫: "有機色素膜を用いた位相共役光学," *光学*, **18** (1989) 122-131.
- 3) 藤原裕文: "色素分散膜を用いた位相共役光学と自己回折," *応用物理*, **59** (1990) 756-762.
- 4) 藤原裕文, 武田知明: "色素膜における光非線形性と光情報処理への応用," *光学*, **23** (1994) 479-485.
- 5) K.Nakagawa and H.Fujiwara: "Real-time and double-exposure phase-conjugate interferometries using eosin-doped gelatin film," *Opt.Comm.*, **70** (1989) 73-76.
- 6) R.Ulrich and R.Torge: "Measurement of thin film parameters with a prism coupler," *Appl.Opt.*, **12** (1973) 2901-2908.
- 7) K.Tanaka: "Measurements of refractive-index dispersion by optical waveguiding," *Appl.Phys.Lett.*, **34** (1979) 672-674.
- 8) M.Hercher: "An analysis of saturable absorbers," *Appl.Opt.*, **6** (1967) 947-953.
- 9) 河野克典, 似内映之, 宮永滋己, 中川一夫, 藤原裕文: "エリトロシン B 含有高分子薄膜による位相共役波の位相変動," *光学連合シンポジウム'93 講演予稿集*, (1993) 137-138.
- 10) M.Sheik-Bahae, A.A.Said, T.Wei, D.J.Hagan, and E.W.Van styland: "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE J.Quantum Electron.*, **26** (1990) 760-769.

第2章

- 1) G.R.Fowles: *Introduction to modern optics*, 2nd ed. (Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1975).
- 2) 櫛田孝司: *光物理学* (共立物理学講座 11, 共立出版, 1983).
- 3) 青木昌治: *応用物理Ⅲ* (基礎工業物理講座 5, 朝倉書店).
- 4) 鶴田匡夫: *応用光学Ⅱ* (応用理工学選書 2, 培風館, 1990)

- 5) 久保田広, 浮田祐吉, 會田軍太夫: 光学技術ハンドブック (朝倉書店, 1968).
- 6) R.Ulrich and R.Torge: "Measurement of thin film parameters with a prism coupler," *Appl.Opt.*, **12** (1973) 2901-2908.
- 7) K.Tanaka: "Measurements of refractive-index dispersion by optical waveguiding," *Appli.Phys.Lett.*, **34** (1979) 672-674.
- 8) 西原浩, 春名正光, 栖原敏明: 光集積回路 (オーム社, 1985).
- 9) F.Flory, G.Albrand, D.Endelema, N.Maythaveekulchai, E.Pelletier, and H.Rigneault: "Guided-wave characterization techniques for the comparison of properties of different optical coatings," *Opt.Eng.*, **33** (1994) 1669-1677.
- 10) G.Vitran, R.Reinisch, and F.Kajzar: "M-line spectroscopy for nonlinear characterization of polymeric waveguides," *Opt.Eng.*, **34** (1995) 3418-3426.
- 11) S.Miyanaga and H.Fujiwara: "Effects of absorption on the propagation constants of guided modes in an asymmetric slab optical waveguide," *Opt.Comm.*, **64** (1987) 31-35.
- 12) 似内映之, 宮永滋己: "プリズム結合法による有機色素分散薄膜の吸収係数・屈折率分散特性の測定," 光学連合シンポジウム旭川'93 講演予稿集 (1993) 135-136.
- 13) E.Nitanai and S.Miyanaga: "Measurements of dispersion properties of refractive indices and absorption coefficients in organic-dye-doped thin films by a prism coupling method," *Opt.Eng.*, **35** (1996) 900-903.
- 14) 鶴田匡夫: 応用光学 I (応用物理工学選書 1, 培風館, 1990).
- 15) M.Takabayashi, M.Haraguchi, and M.Fukui: "Propagation length of guided waves on lossy Si film sandwiched by identical dielectrics," *J.Opt.Soc.Am.B*, **12** (1995) 2406-2411.
- 16) M.Olivier: "Guided-wave optical spectroscopy of thin films," in *New Directions in Guided Wave and Coherent Optics*, Vol. II, D.B.Ostrowsky and E.Spitz, Eds., 639-657, Martinus Nijhoff Publisher, The Hague, Boston, Lancaster (1984).
- 17) 霜田光一: レーザー物理入門 (岩波書店, 1983).
- 18) K.Ohta and H.Ishida: "Comparison among several numerical Integration methods for Kramers-Kronig transformation," *Appl.Spectrosc.*, **42** (1988) 952-957.

第3章

- 1) 似内映之, 宮永滋己: “色素分散薄膜の光照射による屈折率変化の時定数の測定,” 1997 年秋季第 58 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 (1997) 979.
- 2) 似内映之, 宮永滋己: “可飽和色素分散薄膜の光照射による屈折率変化の時定数の測定,” 光学誌 投稿中
- 3) M.Hercher: “An analysis of saturable absorbers,” Appl.Opt., **6** (1967) 947-953.
- 4) S.Miyanaga, H.Ohtateme, K.Kawano, and H.Hujiwara: “Excited-state absorption and pump propagation effects on optical phase conjugation in a saturable absorber,” J. Opt. Soc. Am. B, **10** (1993) 1069-1076.
- 5) C.R.Giuliano and L.D.Hess: “Nonlinear absorption of light: optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation,” IEEE J.Quantum Electron., **QE-3** (1967) 358-367.
- 6) J.M.Cariou, J.Dugas, L.Martin, and P.Michel: “Refractive-index variations with temperature of PMMA and polycarbonate,” Appl.Opt., **25** (1986) 334-336.
- 7) F.W.Dabby, R.W.Boyko, C.V.Shank, and J.R.Whinnery: “Short time-constant thermal self-defocusing of laser beams,” IEEE J. Quantum Electron., **QE-5** (1969) 516-520.
- 8) M.Sheik-Bahae, A.A.Said, T.Wei, D.J.Hagan, and E.W.Van-Stryland: “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam,” IEEE J.Quantum Electron., **26** (1990) 760-769.
- 9) L.C.Oliveira, T.Catunda, and S.C.Zilio: “Saturation effects in Z-scan measurements,” Jpn.J.Appl.Phys., **35** (1996) 2649-2652.
- 10) R.L.Sutherland: “Effects on multiple internal sample reflections on nonlinear refractive Z-scan measurements,” Appl.Opt., **33** (1994) 5576-5584.
- 11) B.A.Rockwell, W.P.Roach, M.E.Rogers, M.W.Mayo, C.A.Toth, C.P.Cain, G.D.Nojin: “Nonlinear refraction in vitreous humor,” Opt.Lett., **18** (1993) 1792-1794.
- 12) P.Brochard, V.Grolier-Mazza, and R.Cabanel: “Thermal nonlinear refraction in dye solution: a study of the transient regime,” J.Opt.Soc.Am.B, **14** (1997) 405-414.
- 13) B.A.Marciano O, F.E.Hernandez, and A.D.Sena: “Two-color near-field eclipsing

Z-scan technique for the determination of nonlinear refraction," J.Opt.Soc.Am.B, **14**, (1997) 3363-3367.

14) 澤田嗣司: 光熱変換分光法とその応用 (日本分光学会測定法シリーズ 36, 学術出版センター, 1997).

15) 藤原裕文, 中川一夫: "有機色素膜を用いた位相共役光学," 光学, **18** (1989) 122-131.

第4章

1) C.Egami, K.Nakagawa, and H.Fujiwara: "Phase conjugation in methyl-orange-doped PVA films by photoinduced anisotropy," Jpn.J.Appl.Phys., **29** (1990) 1554-1546.

2) R.A.Lessard, C.Malouin, R.Changkakoti, and G.Manivannan: "Dye-doped-polyvinyl alcohol recording materials for holography and nonlinear optics," Opt.Eng., **32** (1993) 665-670.

3) Y.Yang, H.Fei, Z.Wey, Q.Yang, G.Shun, and L.Han: "Phase conjugation in methyl orange doped polyvinyl alcohol film by DFWM based on excited state absorption," Opt.Comm., **123** (1996) 189-194.

4) M.Hercher: "An analysis of saturable absorbers," Appl.Opt., **6** (1967) 947-953.

5) 似内映之, 宮永滋己: "エオシン Y 分散ポリビニルアルコール薄膜の飽和吸収特性における湿度の影響," 光学連合シンポジウム福岡'96 講演予稿集, (1996) 175-176.

6) E.Nitanai and S.Miyanaga: "Irradiation-dependent saturable absorption properties in dye-doped polyvinyl alcohol films exposed to a highly humid atmosphere," Optical Review, **4** (1998) 掲載予定.

7) J.Jortner, S.A.Rice, and R.M.Hochstrasser: "Radiation transitions," Adv.Photochem., **7** (1969).

研究業績

論文投稿

- 1) Eiji Nitnai and Shigeki Miyanaga: "Measurements of dispersion properties of refractive indices and absorption coefficients in organic-dye-doped thin films by a prism-coupling method," Opt. Eng., **35** (1996) 900-903.
- 2) Eiji Nitnai and Shigeki Miyanaga: "Irradiation-dependent saturable absorption properties in dye-doped polyvinyl alcohol films exposed to a highly humid atmosphere," Optical Review, **4** (1998) 掲載予定.
- 3) 似内映之, 宮永滋己: "可飽和色素分散薄膜の光照射による屈折率変化の時定数の測定," 光学誌 投稿中

口頭発表

- 4) 似内映之, 宮永滋己: "プリズム結合法による有機色素分散薄膜の吸収係数・屈折率分散特性の測定," JAPAN OPTICS'93 光学連合シンポジウム旭川'93, 北海道旭川市, 1993/09/25, 25Pp03.
- 5) 似内映之, 宮永滋己: "準導波路m-ライン法を用いた色素分散薄膜の光照射による屈折率変化の測定," 1995年秋季第56回応用物理学会学術講演会, 石川県金沢市, 1995/08/26, 26p-F-7.
- 6) 似内映之, 宮永滋己: "エオシンY分散ポリビニルアルコール薄膜の飽和吸収特性における湿度の影響," JAPAN OPTICS'96 光学連合シンポジウム福岡'96, 福岡県福岡市, 1996/09/07, 7aA04.
- 7) 似内映之, 宮永滋己: "色素分散薄膜の光照射による屈折率変化の時定数の測定," 1997年秋季第58回応用物理学会学術講演会, 秋田県秋田市, 1997/10/05, 5aH5.

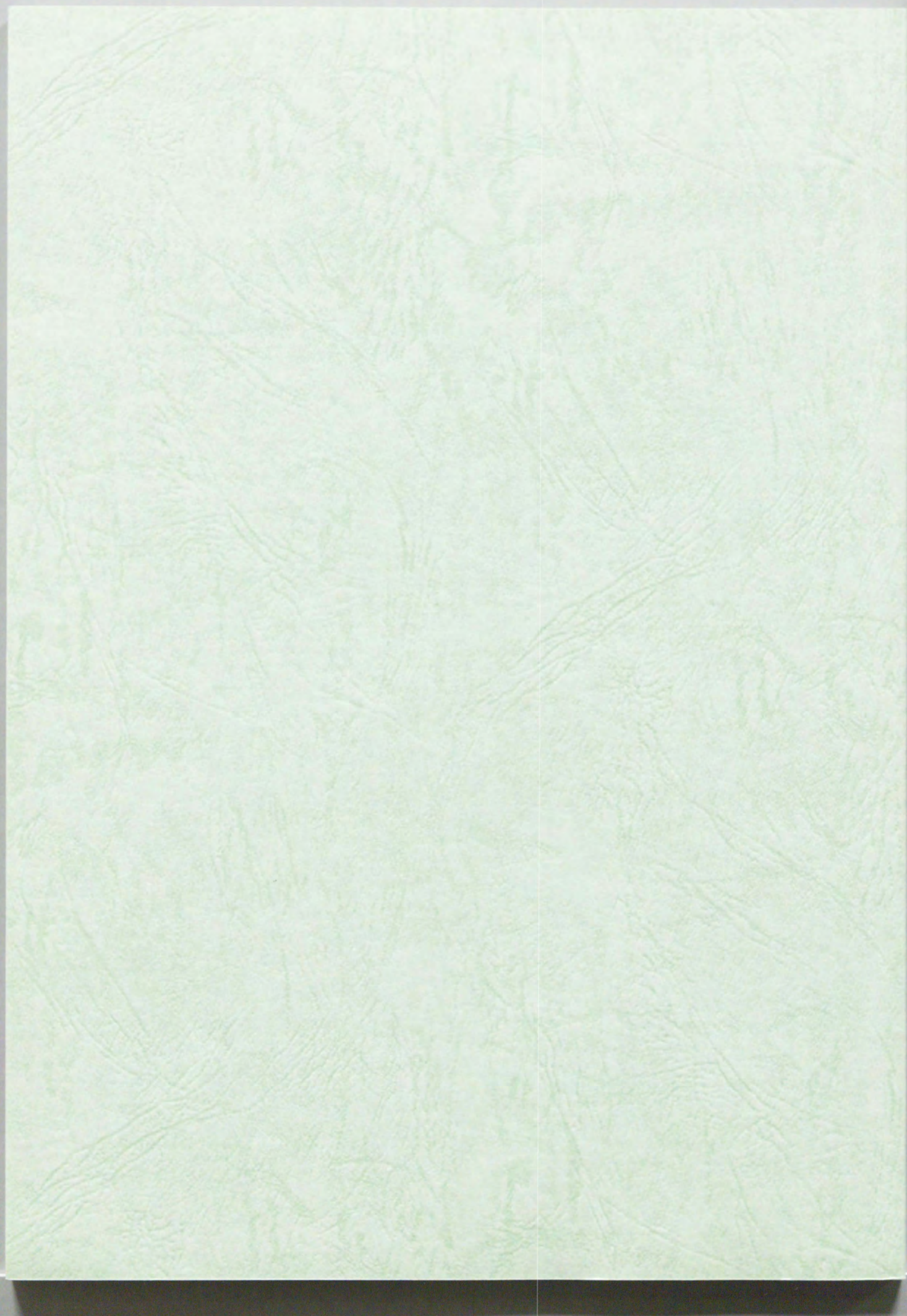
謝辞

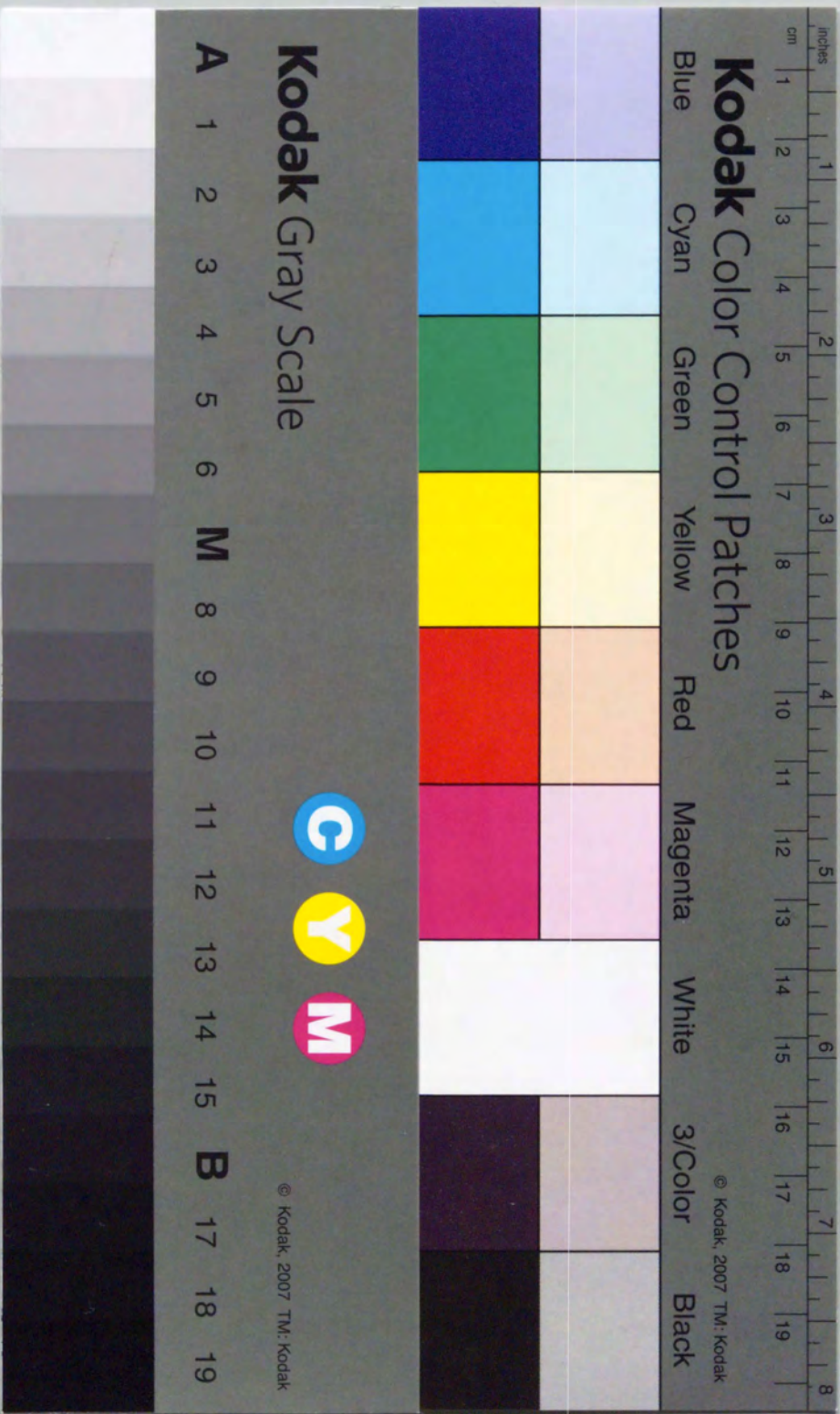
本論文作成において、1年間の留年期間を含めた学部学生時代からの7年の長い間に渡り、基礎理論から論文の執筆に至るあらゆる方面において親身にご指導、ご教授してくださった宮永滋己助教授に心から深く感謝いたします。また、主任指導教官として研究の進行状況や卒業後の進路など多方面において心配を下された今井正明教授に心から感謝いたします。そして、機会あるたびに有益なご助言をいただき、本論文の審査委員を引き受けて下さった藤原裕文教授、中川一夫教授に心から感謝いたします。また、博士後期課程への進学のかっかけを作ってくださった旧応用物性学科の関係者の皆様に心から感謝いたします。いろいろな面で協力してくれた卒業生を含めた光工学研究室の皆様、ならびにオプトロニクス研究室および生理工学研究室の皆様にも心から感謝いたします。特に大学に入学してからの10年間共に学び同じ目標を目指してきた佐藤信也氏と私の代わって講座の面倒を見ていただいた佐藤勉氏に深く感謝いたします。

最後に改めて、長い間私のことを見放しもせず根気強く最後まで御指導してくださった宮永助教授、そして長年にわたりともに研究、討論していただいた佐藤勉氏に深く謝意を表すると共に、本研究室の発展を期待します。

平成9年12月25日

似内 映之





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue

Cyan

Green

Yellow

Red

Magenta

White

3/Color

Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A

1

2

3

4

5

6

M

8

9

10

11

12

13

14

15

B

17

18

19